

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Juni 2004 (10.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/048357 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07D 309/30**,
409/04, 309/20, 309/06, 409/08, 309/08, 309/04(74) Gemeinsamer Vertreter: **MERCK PATENT GMBH**;
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012812

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(22) Internationales Anmeldedatum:
17. November 2003 (17.11.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 55 312.2 27. November 2002 (27.11.2002) DE(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **KIRSCH, Peer** [DE/DE]; Betthovenring 28, 64342 Seeheim-Jugenheim (DE). **HAHN, Alexander** [DE/DE]; Strassburger Str. 1, 65428 Rüsselsheim (DE). **POETSCH, Eike** [DE/DE]; Am Buchwald 4, 64367 Mühlthal (DE). **BINDER, Werner** [DE/DE]; Sandweg 3, 64807 Dieburg (DE). **MEYER, Volker** [DE/DE]; Ahornweg 3, 64846 Gross-Zimmern (DE).

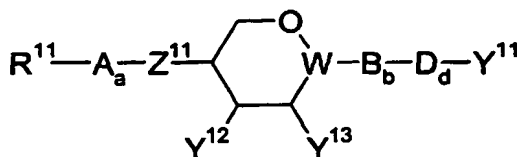
Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: TETRAHYDROPYRAN DERIVATIVES

(54) Bezeichnung: TETRAHYDROPYRAN-DERIVATE



(57) Abstract: The invention relates to tetrahydropyran derivatives of general formula (I) and methods for the production thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Tetrahydropyran-Derivate der allgemeinen Formel I und Verfahren zu ihrer Herstellung.

Tetrahydropyran-Derivate

Die Erfindung betrifft Tetrahydropyran-Derivate und Verfahren zu ihrer Herstellung.

5

Tetrahydropyran-Derivate spielen eine bedeutende Rolle in Chemie und Pharmazie, unter anderem als Inhaltsstoffe von natürlichen und synthetischen Aromastoffen, in Arzneimitteln und in flüssigkristallinen Materialien. Allerdings ist der präparative Zugang zu Tetrahydropyranen gegenwärtig limitiert und beschränkt sich zumeist auf die Derivatisierung von Kohlenhydraten, die Pyranoseringeinheiten aufweisen.

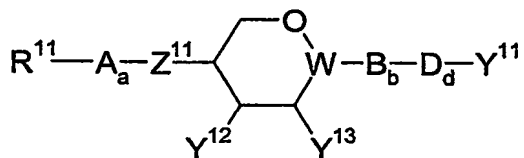
10

Der vorliegenden Erfindung liegt daher als eine Aufgabe zugrunde, Tetrahydropyran-Derivate bereitzustellen, die sich als Synthone für den Aufbau komplexer, Tetrahydropyraneinheiten enthaltender Moleküle eignen.

15

Diese Aufgabe wird gelöst durch die Bereitstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I

20


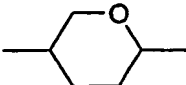
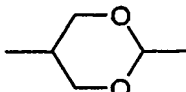


25

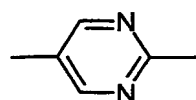
worin

R^{11} H, F, Cl, Br, I, CN, Aryl, Heterocyclyl oder einen halogenierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet, wobei in diesem Rest auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch $-C\equiv C-$, $-CH=CH-$, $-O-$, $-CO-$, $-CO-O-$ oder $-O-CO-$ so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind;

30

A für , ,  oder

5



steht;

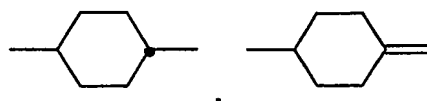
a 0, 1 oder 2 ist, wobei A gleiche oder verschiedene Bedeutungen annehmen kann, wenn a 2 ist;

Z¹¹ eine Einfachbindung, -CH₂-CH₂-, -CF₂-CF₂-, -CF₂-CH₂-,
-CH₂-CF₂-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, -CF₂-O- oder -O-CF₂- darstellt;

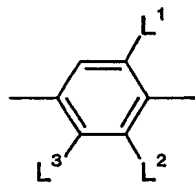
10

W >CH- oder >C= bedeutet;

B und D unabhängig voneinander für



15



oder

stehen;

b und d unabhängig voneinander 0 oder 1 sind;

20

Y¹¹ =O, =C(SR¹²)(SR¹³), =CF₂, -H, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -OH, -SH,
-CO-R¹⁴, -OSO₂R¹⁵, -C(=S⁺R¹²)(-SR¹³)X⁻, -B(OR¹⁶)(OR¹⁷), -BF₃⁻Kat⁺,
-Si(OR¹⁸)(OR¹⁹)(OR²⁰) oder Alkyl bedeutet, wobei Alkyl einen
halogenierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen
bedeutet, in welchem auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils
unabhängig voneinander durch -C≡C-, -CH=CH-, -O-, -CO-, -CO-O-
oder -O-CO- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt
miteinander verknüpft sind;

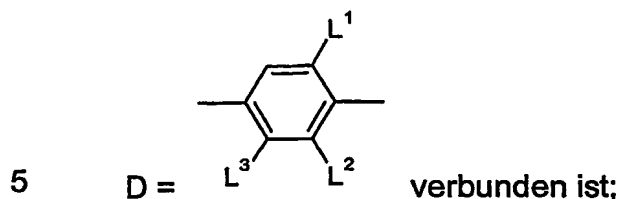
25

Y¹² und Y¹³ unabhängig voneinander H oder Alkyl bedeuten, wobei Alkyl
einen halogenierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 15 C-
Atomen bedeutet, in welchem auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen
jeweils unabhängig voneinander durch -C≡C-, -CH=CH-, -O-, -CO-,
-CO-O- oder -O-CO- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt
miteinander verknüpft sind;

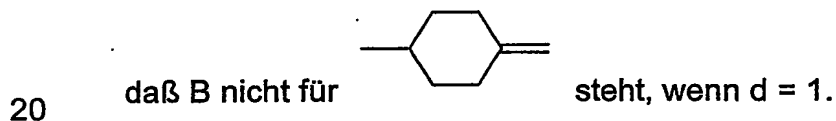
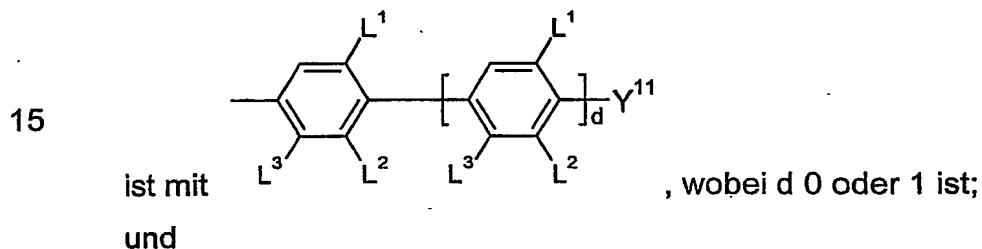
30

- L^1 , L^2 und L^3 unabhängig voneinander H oder F bedeuten;
- R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeuten oder zusammen eine Einheit $-(CH_2)_p-$ mit $p = 2, 3, 4, 5$ oder 6 bilden, wobei eine, zwei oder drei dieser CH_2 -Gruppen mit wenigstens einem unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen substituiert sein können;
- R^{14} OH, O-Aryl, O-Aralkyl, O-Alkyl, Cl, Br, Aryl, Aralkyl oder Alkyl bedeutet;
- R^{15} Aryl, Aralkyl oder einen halogenierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet, wobei in diesem Alkylrest auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch $-C\equiv C-$, $-CH=CH-$, $-O-$, $-CO-$, $-CO-O-$ oder $-O-CO-$ so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind;
- R^{16} und R^{17} H oder einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeuten oder zusammen eine Einheit $-(CH_2)_p-$ mit $p = 2, 3, 4, 5$ oder 6 bilden, wobei eine, zwei oder drei dieser CH_2 -Gruppen mit wenigstens einem unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen substituiert sein können;
- R^{18} , R^{19} und R^{20} unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeuten;
- Kat^+ ein Alkalimetallkation oder ein quartäres Ammoniumkation ist; und
- X^- ein schwach koordinierendes Anion ist;
- mit der Maßgabe,
- daß $W > CH-$ bedeutet, wenn $b+d \neq 0$;

daß Y^{11} nicht $=O$, $=C(SR^{12})(SR^{13})$ oder $=CF_2$ bedeutet, wenn Y^{11} mit B oder



daß Y^{11} -H, -I, -OH, -SH, $-CO_2R^{14}$, $-OSO_2R^{15}$, $-C(=S^+R^{12})(SR^{13})X^-$,
 $-B(OR^{16})(OR^{17})$, $-BF_3^-Kat^+$, $-Si(OR^{18})(OR^{19})(OR^{20})$ oder Alkyl bedeutet
 (wobei Alkyl einen halogenierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis
 15 C-Atomen bedeutet, in welchem eine oder mehrere CH_2 -Gruppen
 10 jeweils unabhängig voneinander durch $-C\equiv C-$, $-CH=CH-$, $-O-$, $-CO-$, $-CO-O-$
 oder $-O-CO-$ so ersetzt sind, daß O-Atome nicht direkt miteinander
 verknüpft sind und Alkyl nicht für Alkoxy steht), wenn W direkt verbunden



Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind nützlich als Zwischen-
 verbindungen zur Herstellung von komplexeren Molekülen, die eine
 Tetrahydropyraneinheit als Molekülbestandteil aufweisen und
 beispielsweise eine Verwendung als Aromastoff, Arzneimittel und
 25 Komponente von insbesondere flüssigkristallinen Mischungen für den
 Einsatz in elektrooptischen Vorrichtungen finden.

Die Begriff "Alkyl" umfaßt - sofern er nicht an anderer Stelle dieser Beschreibung oder in den Ansprüchen abweichend definiert ist - gesättigte und ungesättigte nicht-cyclische (aliphatische) Kohlenwasserstoffreste, die jeweils unsubstituiert oder mit Halogen substituiert sein können.

5

"Alkyl" umfaßt dabei u.a. geradkettige und verzweigte gesättigte Alkylgruppen (Alkanyle) mit 1-15, vorzugsweise 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl und Heptyl, ferner Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl und Pentadecyl. Gruppen mit 2-5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt. Ferner umfaßt der Ausdruck "Alkyl" mit Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod einfach oder mehrfach halogenierte Kohlenwasserstoffreste, wie z.B. $-\text{CF}_3$, $-\text{CHF}_2$, $-\text{CH}_2\text{F}$. Bevorzugte verzweigte Alkylreste sind Isopropyl, 2-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, 2-Methylbutyl, Isopentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl und 2-Propylpentyl.

In seiner allgemeinsten Bedeutung umfaßt der Begriff "Alkyl" u.a. auch Alkenylreste, d.h. wenigstens eine CH_2 -Gruppe des Alkylrests ist durch $-\text{CH}=\text{CH}-$ ersetzt, wobei die $-\text{CH}=\text{CH}-$ Gruppe auch endständig als $\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-$ vorliegen beziehungsweise jede der CH-Einheiten auch mit Halogen substituiert sein kann (wie z.B. in $-\text{CF}=\text{CH}-$ oder $-\text{CF}=\text{CF}-$); und Alkynylreste, d.h. wenigstens eine CH_2 -Gruppe des Alkylrestes ist durch $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ersetzt, wobei die $-\text{C}\equiv\text{C}-$ Gruppe auch endständig als $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-$ vorliegen kann. Alkenyl- und Alkynylreste weisen unabhängig voneinander 2 bis 15 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 Kohlenstoffatome auf. Die Alkenylreste können als E- und/oder Z-Isomeren vorliegen, wobei im allgemeinen das jeweilige E-Isomere bevorzugt ist. Bevorzugte Alkenylgruppen sind $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$ und $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-$, eine bevorzugte Alkynylgruppe ist $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$.

Ferner umfaßt der Ausdruck "Alkyl" im Sinne dieser Erfindung auch solche Reste, in denen eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch O so ersetzt sind, daß die Sauerstoffatome nicht unmittelbar miteinander verbunden sind, d.h. Alkoxy- und Oxaalkylreste, die 1 bis 15, bevorzugt 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 Kohlenstoffatome aufweisen und besonders bevorzugt unverzweigt sind. Bevorzugte Alkoxyreste sind Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy, Heptoxy sowie (per-)fluorierte Alkoxyreste wie $-\text{OCH}_2\text{F}$, $-\text{OCHCF}_2$, $-\text{OCF}_3$, $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$ oder $-\text{OCF}_2\text{CF}_3$, ferner Octoxy, Nonoxy, Decoxy, Undecoxy, Dodecoxy, Tridecoxy, Tetradecoxy. Bevorzugte verzweigte Alkoxyreste sind Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 1-Methylheptoxy. Bevorzugte Oxaalkylreste sind 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2-Oxabutyl (= Ethoxymethyl), 3-Oxabutyl, 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxaethyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl; ferner u.a. 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl.

Der Ausdruck "Alkyl" umfaßt auch Reste, in denen eine CH_2 -Gruppe durch $-\text{CO}-$ ersetzt ist. Vorzugsweise sind diese Reste geradkettig und weisen 2 bis 7 Kohlenstoffatome auf.

Darüber hinaus umfaßt der Ausdruck "Alkyl" im Sinne der vorliegenden Erfindung auch Reste, in denen eine CH_2 -Gruppe durch $-\text{O}-$ und eine durch $-\text{CO}-$ ersetzt ist, wobei diese bevorzugt benachbart sind. Somit schließen diese eine Acyloxygruppe $-\text{CO}-\text{O}-$ und eine Oxycarbonylgruppe $-\text{O}-\text{CO}-$ ein. Vorzugsweise sind diese geradkettig und haben 2 bis 7 Kohlenstoffatome. Sie bedeuten demnach insbesondere Acetyloxy, Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetyloxymethyl, Propionyloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentanoyloxymethyl, Hexanoyloxymethyl, 2-Acetyloxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 2-Acetoxypropyl, 3-Propionyloxypropyl, 4-Acetyloxybutyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxycarbonyl, Methoxycarbonyl-

methyl, Ethoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxycarbonyl)ethyl, 3-(Methoxycarbonyl)propyl, 3-(Ethoxycarbonyl)propyl oder 4-(Methoxycarbonyl)butyl.

5

Ferner umfaßt "Alkyl" im Sinne der vorliegenden Erfindung auch einen solchen Rest, in dem eine CH₂-Gruppe durch unsubstituiertes oder substituiertes -CH=CH- und eine benachbarte CH₂-Gruppe durch CO oder CO-O oder O-CO ersetzt ist, wobei dieser Rest geradkettig oder verzweigt sein kann. Vorzugsweise ist er geradkettig und weist 4 bis 12 Kohlenstoffatome auf. Er bedeutet demnach insbesondere Acryloyloxy-
methyl, 2-Acryloyloxyethyl, 3-Acryloyloxypropyl, 4-Acryloyloxybutyl, 5-Acryloyloxypropyl, 6-Acryloyloxyhexyl, 7-Acryloyloxyheptyl, 8-Acryloyloxyoctyl, 9-Acryloyloxynonyl, 10-Acryloyloxydecyl, Methacryloyloxymethyl, 2-Methacryloyloxyethyl, 3-Methacryloyloxypropyl, 4-Methacryloyloxybutyl, 5-Methacryloyloxypropyl, 6-Methacryloyloxyhexyl, 7-Methacryloyloxyheptyl, 8-Methacryloyloxyoctyl, 9-Methacryloyloxynonyl.

Der Ausdruck "Alkyl" umfaßt im Sinne dieser Erfindung auch Reste, in denen zwei oder mehr CH₂-Gruppen durch -O- und/oder -CO-O- ersetzt sind, wobei diese geradkettig oder verzweigt sein können. Vorzugsweise sind diese Reste verzweigt und haben 3 bis 12 Kohlenstoffatome. Sie bedeuten demnach insbesondere Biscarboxymethyl, 2,2-Biscarboxyethyl, 3,3-Biscarboxypropyl, 4,4-Biscarboxybutyl, 5,5-Biscarboxypentyl, 6,6-Biscarboxyhexyl, 7,7-Biscarboxyheptyl, 8,8-Biscarboxyoctyl, 9,9-Biscarboxynonyl, 10,10-Biscarboxydecyl, Bis-(methoxycarbonyl)methyl, 2,2-Bis-(methoxycarbonyl)ethyl, 3,3-Bis-(methoxycarbonyl)propyl, 4,4-Bis-(methoxycarbonyl)butyl, 5,5-Bis-(methoxycarbonyl)pentyl, 6,6-Bis-(methoxycarbonyl)hexyl, 7,7-Bis-(methoxycarbonyl)heptyl, 8,8-Bis-(methoxycarbonyl)octyl, Bis-(ethoxycarbonyl)methyl, 2,2-Bis-(ethoxycarbonyl)ethyl, 3,3-Bis-(ethoxycarbonyl)propyl, 4,4-Bis-(ethoxycarbonyl)butyl, 5,5-Bis-(ethoxycarbonyl)hexyl.

Der Ausdruck "Aryl" umfaßt - soweit er nicht an anderer Stelle der Beschreibung oder in den Ansprüchen abweichend definiert ist - im Sinne der vorliegenden Erfindung aromatische Kohlenwasserstoffreste mit
5 vorzugsweise 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls mit F, Cl, Br, I, CN, OH, SH, O-Alkyl, S-Alkyl, COOH, COOAlkyl, Amino, NO₂ oder Alkyl einfach oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert sind. Vorzugsweise steht "Aryl" für einen Phenyl- oder Naphthylrest, jeweils optional in 4-Position substituiert mit Alkyl, oder für einen Biphenylrest.

10 Der Ausdruck "Heterocyclyl" umfaßt - soweit er nicht an anderer Stelle der Beschreibung oder in den Ansprüchen abweichend definiert ist - im Sinne der vorliegenden Erfindung heterocyclische gesättigte und ungesättigte, unter anderem auch heteroaromatische Reste, in denen wenigstens ein
15 Ringatom ein Heteroatom ist, ausgewählt aus der Gruppe, die aus O, S und N besteht. Der Heterocyclyl-Rest ist gegebenenfalls mit F, Cl, Br, I, CN, OH, SH, O-Alkyl, S-Alkyl, COOH, COOAlkyl, Amino, NO₂, Aryl oder Alkyl einfach oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert. Bevorzugt steht Heterocyclyl für Dioxanyl, Furanyl, Thienyl, Pyranal, Pyrrolidinyl,
20 Piperidinyl, Morpholinyl und Pyrimidinyl. Die Verknüpfung des Heterocyclylrests mit einem Atom, einer Kette, einem Ring oder einem anderen Molekülbestandteil kann im allgemeinen über jedes Ringatom erfolgen.

25 Der Ausdruck "Aralkyl" umfaßt - soweit er nicht an anderer Stelle der Beschreibung oder in den Ansprüchen abweichend definiert ist - im Sinne der vorliegenden Erfindung Kohlenwasserstoffreste mit einem Arylbestandteil und einer Alkylbrücke, wie z.B. Benzyl oder Phenethyl (Phenyl-CH₂-CH₂-). Dabei kann insbesondere der Arylbestandteil so, wie
30 oben für "Aryl" definiert, substituiert sein. Besonders bevorzugt steht "Aralkyl" für Benzyl und Phenethyl. Ein "O-Aralkyl"-Rest ist für die Zwecke dieser Erfindung ein Aryl-Alkyl-O-Rest, d.h. die Verknüpfung mit einem

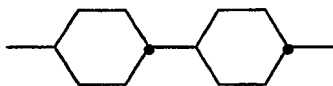
weiteren Atom, einer weiteren Kette, einem weiteren Ring oder einem anderen Molekülbestandteil erfolgt über eine Alkyl-Sauerstoff-Brücke. Ein Beispiel für O-Aralkyl ist -O-Benzyl (-O-CH₂-Phenyl).

- 5 Halogen bedeutet im Zusammenhang der vorliegenden Erfindung Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod.

In den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I bedeutet A 1,4-Cyclohexylen, 2,5-Tetrahydropyranylen, 2,5-Dioxanylen oder 2,5-Pyrimidinylen, wobei die gesättigten Cyclen vorzugsweise trans verknüpft sind. In Abhängigkeit von der Bedeutung von a - das 0, 1 oder 2 ist - ist A in den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I nicht vorhanden (wenn a = 0) oder einfach vorhanden (wenn a = 1) oder zweifach vorhanden (wenn a = 2). Falls a = 2, so kann A zweimal die gleiche

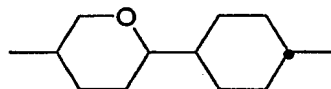
15

Bedeutung haben, z.B.



bedeuten, oder für

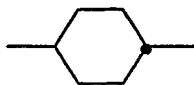
verschiedene Ringe stehen, z.B.



bedeuten. In

20 einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bedeutet A

in Formel I



. A steht vorzugsweise dann für 1,4-

Cyclohexylen, wenn Z¹¹ eine Einfachbindung darstellt oder -CF₂O- oder

-OCF₂- bedeutet. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der

25

Erfindung weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen keinen Ring A auf, d.h. a = 0.

30

In den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I stellt Z¹¹ eine Einfachbindung, -CH₂-CH₂-, -CF₂-CF₂-, -CF₂-CH₂-, -CH₂-CF₂-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, -CF₂-O- oder -O-CF₂- dar. Es ist bevorzugt, daß Z¹¹ eine Einfachbindung darstellt oder -CF₂O- oder -OCF₂- bedeutet. Insbesondere


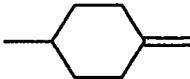
steht Z^{11} für eine Einfachbindung, so daß A beziehungsweise R^{11} (wenn $a = 0$) unmittelbar mit dem zentralen Tetrahydropyranring verbunden ist.

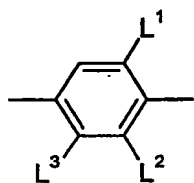
In den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I bedeutet R^{11} H, F, Cl, Br, I, CN, Aryl, Heterocyclyl oder einen wie oben definierten Alkylrest. Bevorzugt ist R^{11} ein unverzweigter halogenierter oder unsubstituierter Alkanylrest mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, insbesondere CF_3- , CF_3-CF_2- , CF_3-CH_2- , Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl oder Heptyl.

Die Substituenten des zentralen Tetrahydropyranrings, Y^{12} und Y^{13} , bedeuten unabhängig voneinander H oder ein wie oben definiertes Alkyl. Es ist bevorzugt, daß beide Substituenten Y^{12} und Y^{13} Wasserstoff bedeuten, so daß der zentrale Tetrahydropyranring der erfindungsgemäßen Verbindungen 2,5-difunktionalisiert ist.

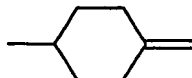
In den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I steht W für $>CH-$ oder für $>C=$. Steht W für $>CH-$, so ist W mit dem Rest B oder D beziehungsweise mit Y^{11} über eine Einfachbindung verknüpft. Falls W für $>C=$ steht, so gilt $b = d = 0$, und W ist mit Y^{11} über eine Doppelbindung verknüpft.

Die Ringe B und D bedeuten in den erfindungsgemäßen Verbindungen der

Formel I unabhängig voneinander  ,  oder

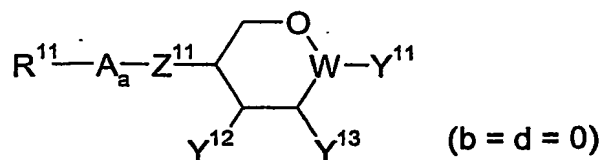


, wobei B nicht

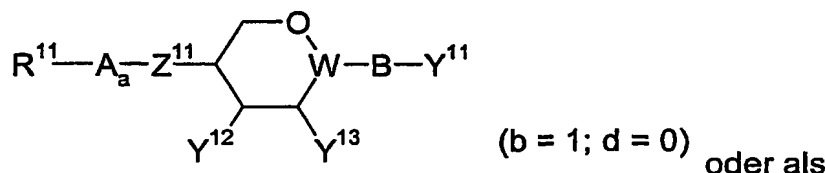


bedeutet, wenn auch ein Ring

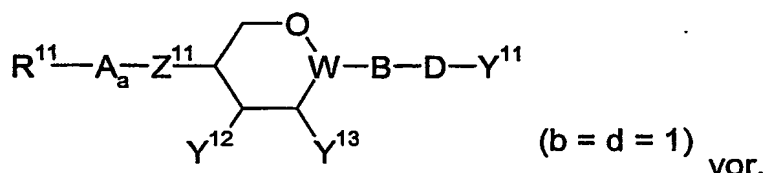
D vorhanden ist, d.h. wenn $b = d = 1$. In Abhängigkeit von der Bedeutung der Indizes b und d, die jeweils unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten können, liegen die Verbindungen der Formel I vorzugsweise als



5



10




15

Wenn $b = d = 0$, so steht W bevorzugt für $>\text{C}=\text{}$. Falls einer der Ringe B und D für einen gegebenenfalls mit L^1 , L^2 und/oder L^3 substituierten 1,4-Phenylring steht, so ist es bevorzugt, daß L^1 , L^2 und L^3 alle für Wasserstoff stehen oder L^1 und L^2 Fluor und L^3 Wasserstoff bedeuten.

20

In den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I bedeutet Y^{11} dann $=\text{O}$, $=\text{C}(\text{SR}^{12})(\text{SR}^{13})$ oder $=\text{CF}_2$, wenn Y^{11} mit $\text{W} = >\text{C}=\text{}$ verknüpft oder mit B

beziehungsweise D =  verbunden ist. Sofern Y^{11} für $=\text{C}(\text{SR}^{12})(\text{SR}^{13})$ steht, bedeuten R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 15

25

Kohlenstoffatomen oder bilden zusammen eine Einheit $-(\text{CH}_2)_p-$ mit $p = 2, 3, 4, 5$ oder 6 , wobei eine, zwei oder drei dieser CH_2 -Gruppen mit wenigstens einem unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen substituiert sein können. Es ist bevorzugt, daß R^{12} und R^{13} entweder die gleiche Bedeutung haben, also z.B. beide für Ethyl oder n-Propyl stehen, oder zusammen eine wie oben definierte Einheit $-(\text{CH}_2)_p-$ bilden, die gegebenenfalls mit Alkylresten substituiert ist. Besonders

30

bevorzugt stehen R^{12} und R^{13} zusammen für $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$.

5 In den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I steht Y^{11} dann für $-\text{H}$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{CN}$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{CO}-R^{14}$, $-\text{OSO}_2R^{15}$, $-\text{C}(=\text{S}^+R^{12})(-\text{SR}^{13})\text{X}^-$, $-\text{B}(\text{OR}^{16})(\text{OR}^{17})$, $-\text{BF}_3^-\text{Kat}^+$, $-\text{Si}(\text{OR}^{18})(\text{OR}^{19})(\text{OR}^{20})$ oder ein wie oben definiertes Alkyl, wenn W für $>\text{CH}-$ steht oder Y^{11} mit B beziehungsweise D über eine Einfachbindung verknüpft ist.

10 Dabei bedeuten R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen oder bilden zusammen eine Einheit $-(\text{CH}_2)_p-$ mit $p = 2, 3, 4, 5$ oder 6, wobei eine, zwei oder drei dieser CH_2 -Gruppen mit
15 8 Kohlenstoffatomen substituiert sein können; vorzugsweise haben R^{12} und R^{13} entweder die gleiche Bedeutung, sind also z.B. beide Ethyl oder n-Propyl, oder bilden zusammen eine wie oben definierte Einheit $-(\text{CH}_2)_p-$, die gegebenenfalls mit Alkylresten substituiert ist. Besonders bevorzugt stehen R^{12} und R^{13} zusammen für
20 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$.

R^{14} bedeutet Aryl, Aralkyl, Alkyl, OH, Cl, Br, O-Aryl, O-Aralkyl oder O-Alkyl (Alkoxy), wobei die Aryl-, Aralkyl- und Alkylreste wie oben definiert sind. R^{14} ist vorzugsweise OH oder ein unsubstituierter
25 geradkettiger oder verzweigter gesättigter O-Alkylrest (O-Alkanyl beziehungsweise Alkoxy) mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere O-Methyl, O-Ethyl, O-(n-Propyl), O-(iso-Propyl), O-(n-Butyl) oder O-(tert.-Butyl), oder ein O-Aralkylrest, insbesondere O-Benzyl.

30

R¹⁵ bedeutet Aryl, Alkyl oder einen halogenierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei in diesem Alkylrest auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -C≡C-, -CH=CH-, -O-, -CO-O- oder -O-CO- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind. R¹⁵ ist bevorzugt Aryl, insbesondere Phenyl oder 4-Tolyl, oder ein gesättigter unsubstituierter oder (per-)halogener Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, CF₃, n-C₄F₉ und t-C₄F₉.

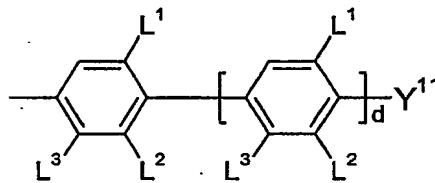
R¹⁶ und R¹⁷ bedeuten H oder einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen oder bilden zusammen eine Einheit -(CH₂)_p- mit p = 2, 3, 4, 5 oder 6, wobei eine, zwei oder drei dieser CH₂-Gruppen mit wenigstens einem unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen substituiert sein können. Sie sind bevorzugt beide H oder beide ein gesättigter Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl oder tert.-Butyl, oder bilden gemeinsam eine cyclische Verbrückung, insbesondere -CH₂-CH₂-CH₂- oder -CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-.

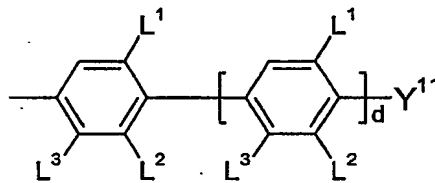
R¹⁸, R¹⁹ und R²⁰ bedeuten unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise sind sie unabhängig voneinander gesättigte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl oder tert.-Butyl. In besonders bevorzugten Ausführungsformen bedeuten R¹⁸, R¹⁹ und R²⁰ alle zugleich Methyl.

Kat⁺ ist ein Alkalimetallkation, d.h. Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ oder Cs⁺, oder ein quartäres Ammoniumkation, zum Beispiel NH₄⁺ oder N(Alkyl)₄⁺, wobei Alkyl wie oben definiert ist und die vier Alkylreste gleich oder verschieden sind. Bevorzugt ist Kat⁺ Na⁺, K⁺, NH₄⁺ oder ein Tetramethyl- oder Tetra-n-butylammomium-Kation

X⁻ ist ein schwach koordinierendes Anion, d.h. ein an das Schwefel-Kation nur relativ schwach bindender Ligand. Bevorzugt ist X⁻ BF₄⁻, CF₃SO₃⁻, C₄F₉SO₃⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻ oder AsF₆⁻.

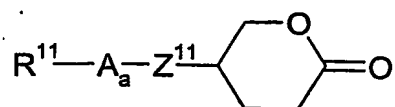
Unter den Substituenten Y¹¹, die über eine Einfachbindung verknüpft sind, sind besonders bevorzugt -H, -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -CO₂H (d.h. -CO-R¹⁴ mit R¹⁴ = OH), -C(=S⁺R¹²)(-SR¹³)X⁻ und B(OR¹⁶)(OR¹⁷), insbesondere -Br, -OH, -C(=S⁺R¹²)(-SR¹³)X⁻, -B(OR¹⁶)(OR¹⁷), -BF₃⁻Kat⁺ und -Si(OR¹⁸)(OR¹⁹)(OR²⁰).



Wenn W direkt verbunden ist mit , wobei d 0 oder 1 ist, ist Y¹¹ vorzugsweise

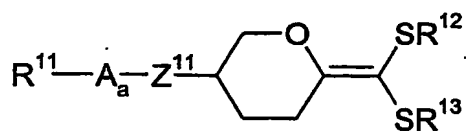
-H, -I, -OH, -SH, -CO₂R¹⁴, -OSO₂R¹⁵, -C(=S⁺R¹²)(SR¹³)X⁻, -B(OR¹⁶)(OR¹⁷), -BF₃⁻Kat⁺, -Si(OR¹⁸)(OR¹⁹)(OR²⁰) oder Alkyl, wobei Alkyl einen halogenierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen bedeutet, in welchem eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -C≡C-, -CH=CH-, -O-, -CO-, -CO-O- oder -O-CO- so ersetzt sind, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind und Alkyl nicht für Alkoxy steht.

Bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen der Formel I sind solche, die durch eine der folgenden Formeln wiedergegeben werden:

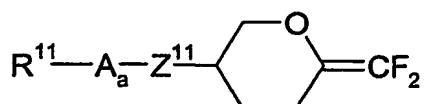


I1

5

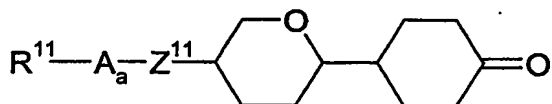


I2

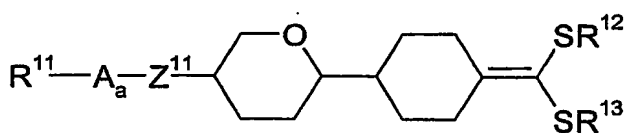


I3

10

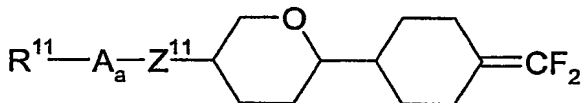


I4

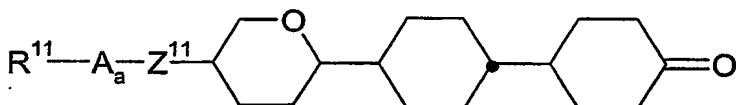


I5

15

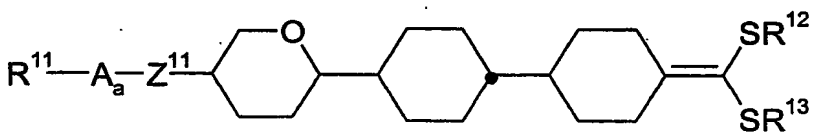


I6

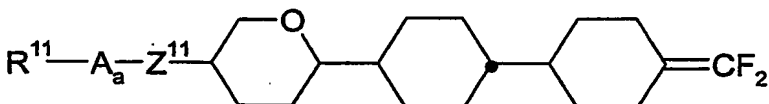


I7

20

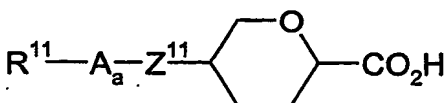


I8

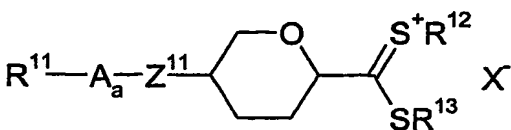


I9

25

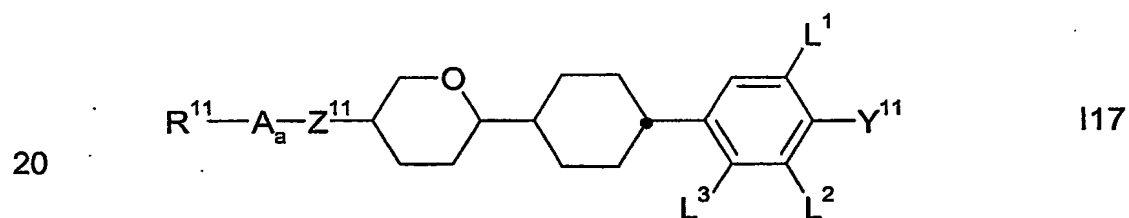
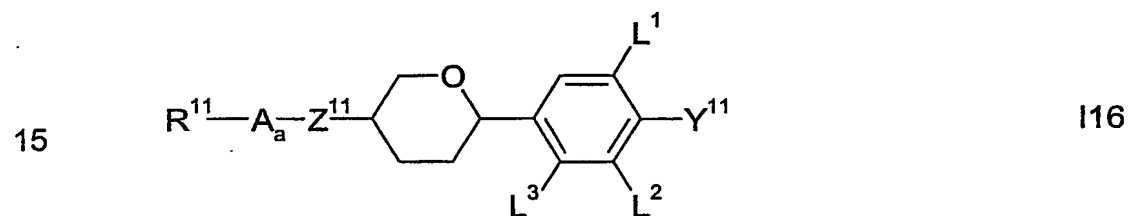
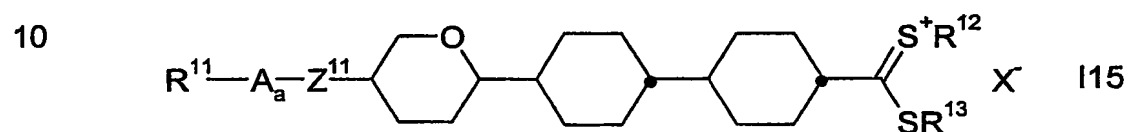
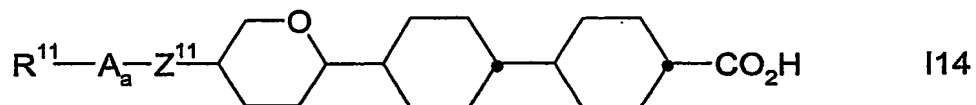
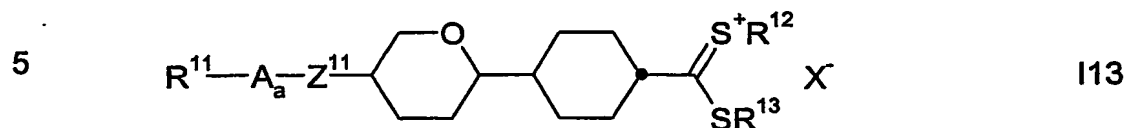
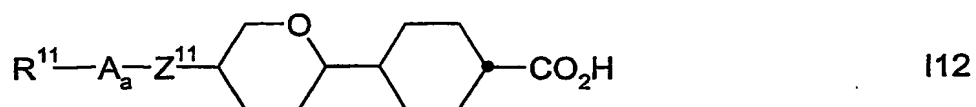


I10



30

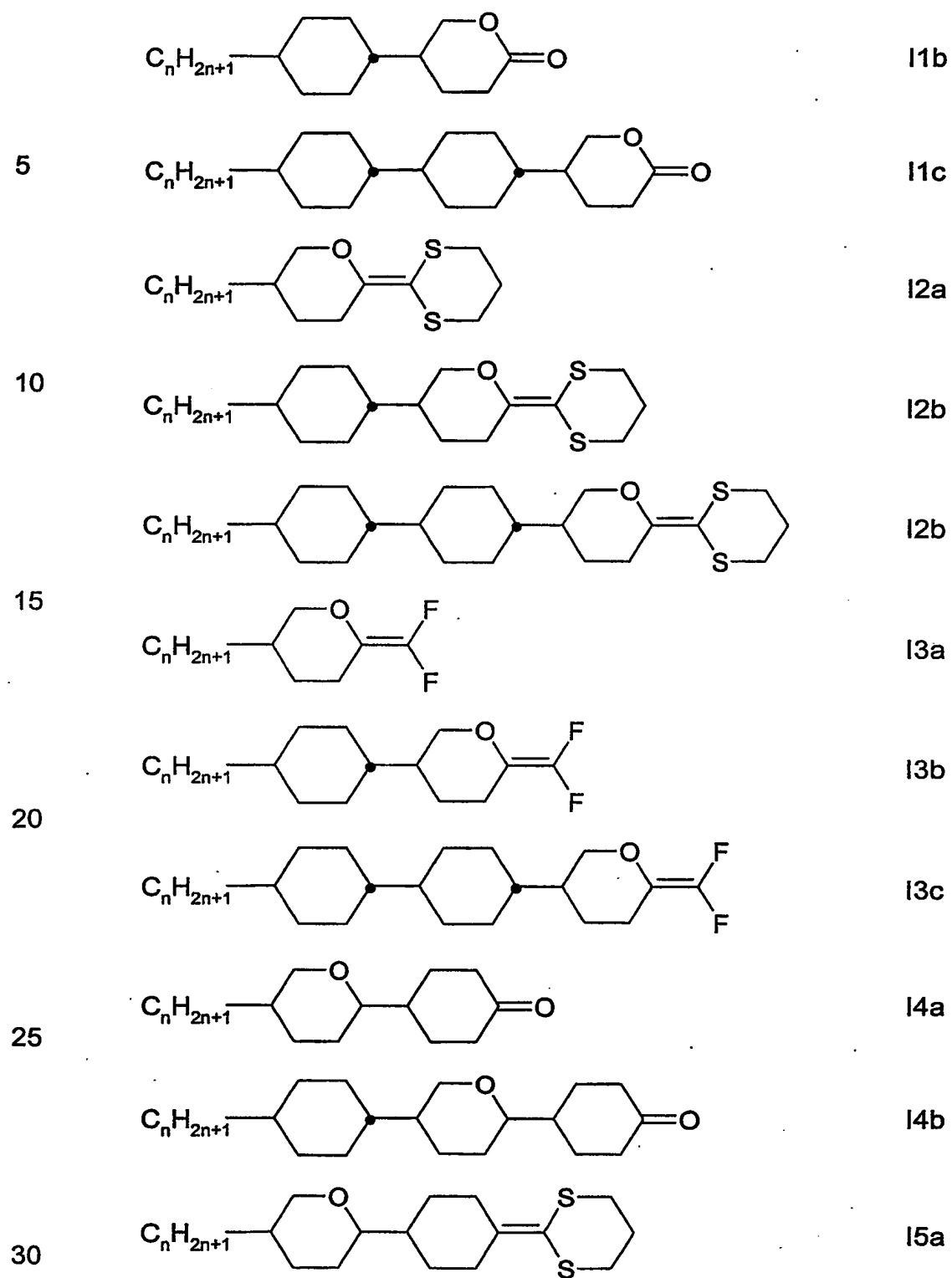
I11

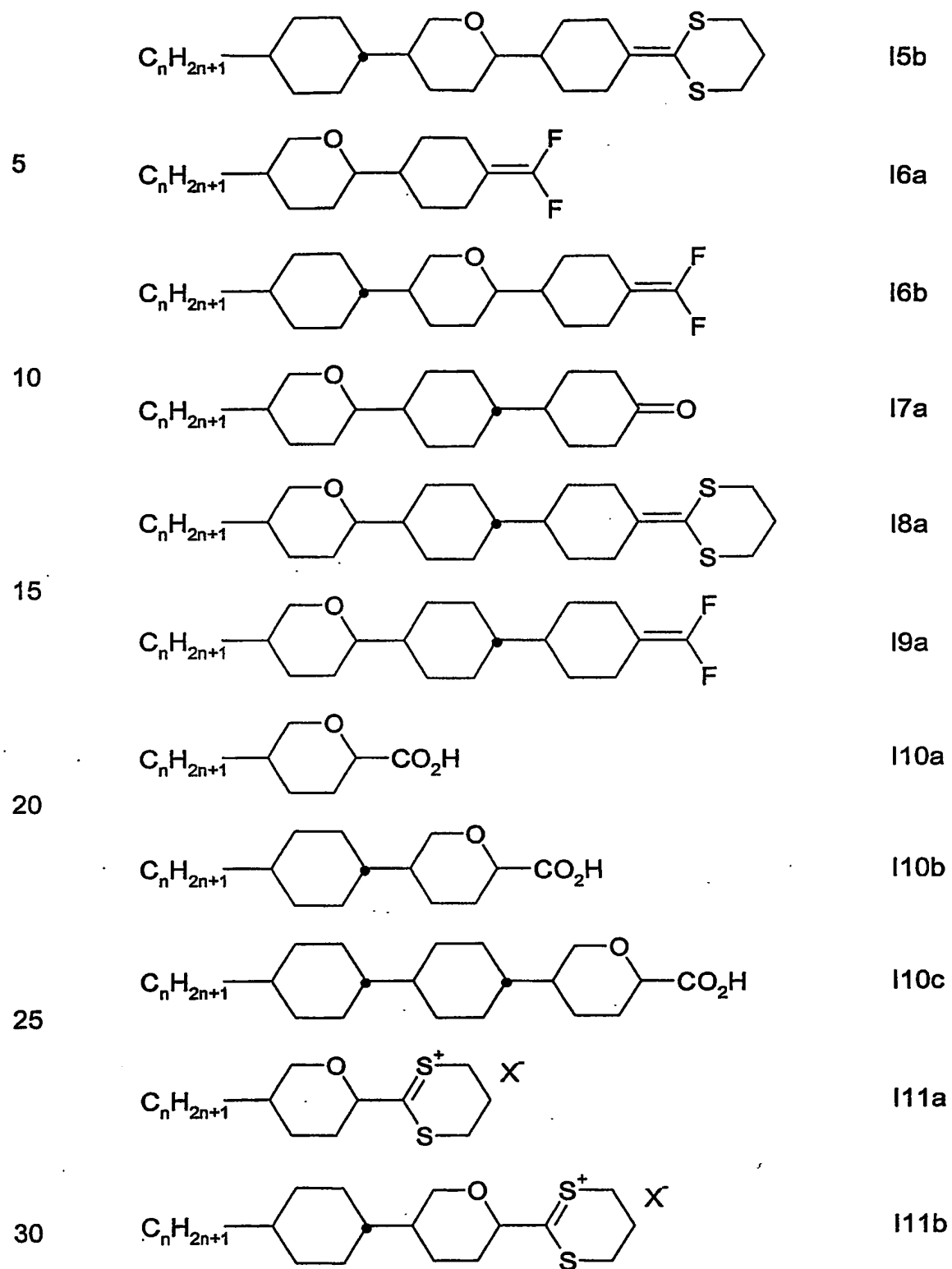


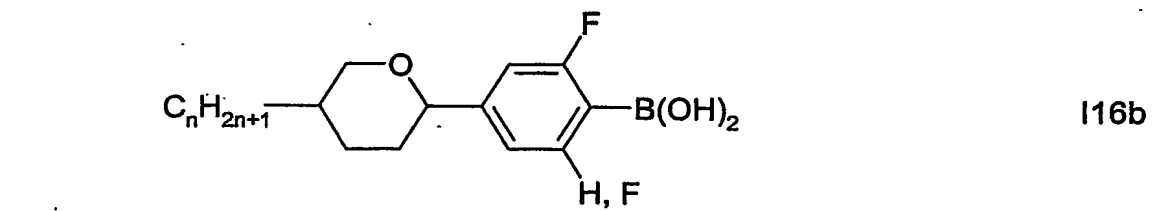
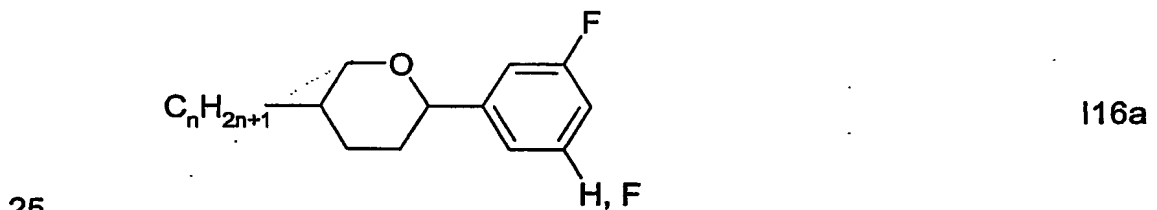
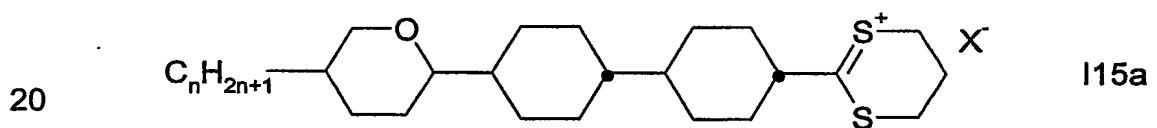
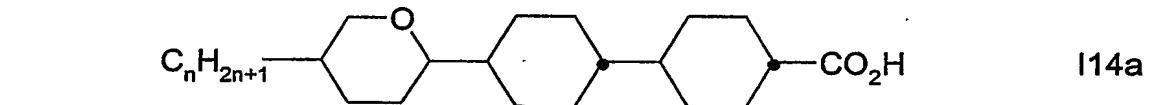
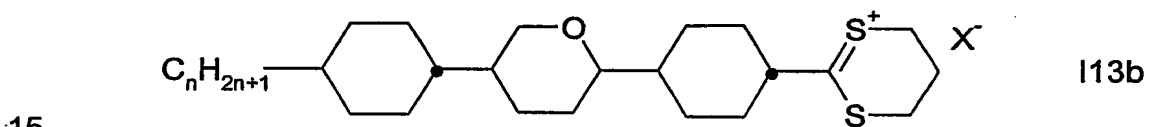
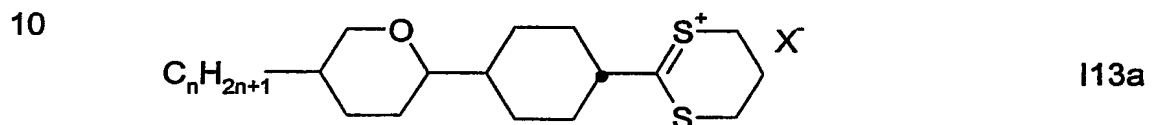
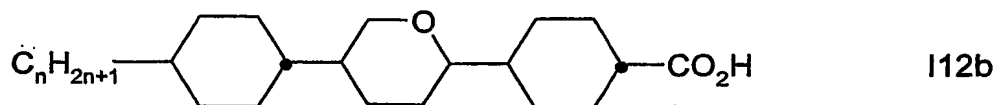
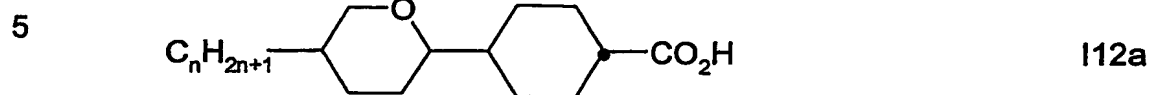
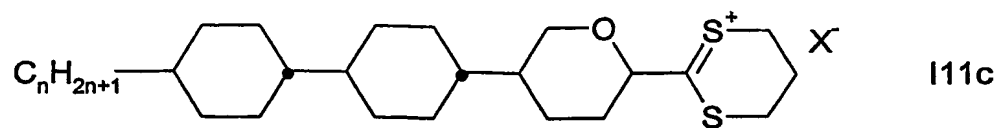
Dabei haben R^{11} , A , a , Z^{11} , Y^{11} , L^1 , L^2 , L^3 , R^{12} , R^{13} und X^- die oben angegebenen Bedeutungen.

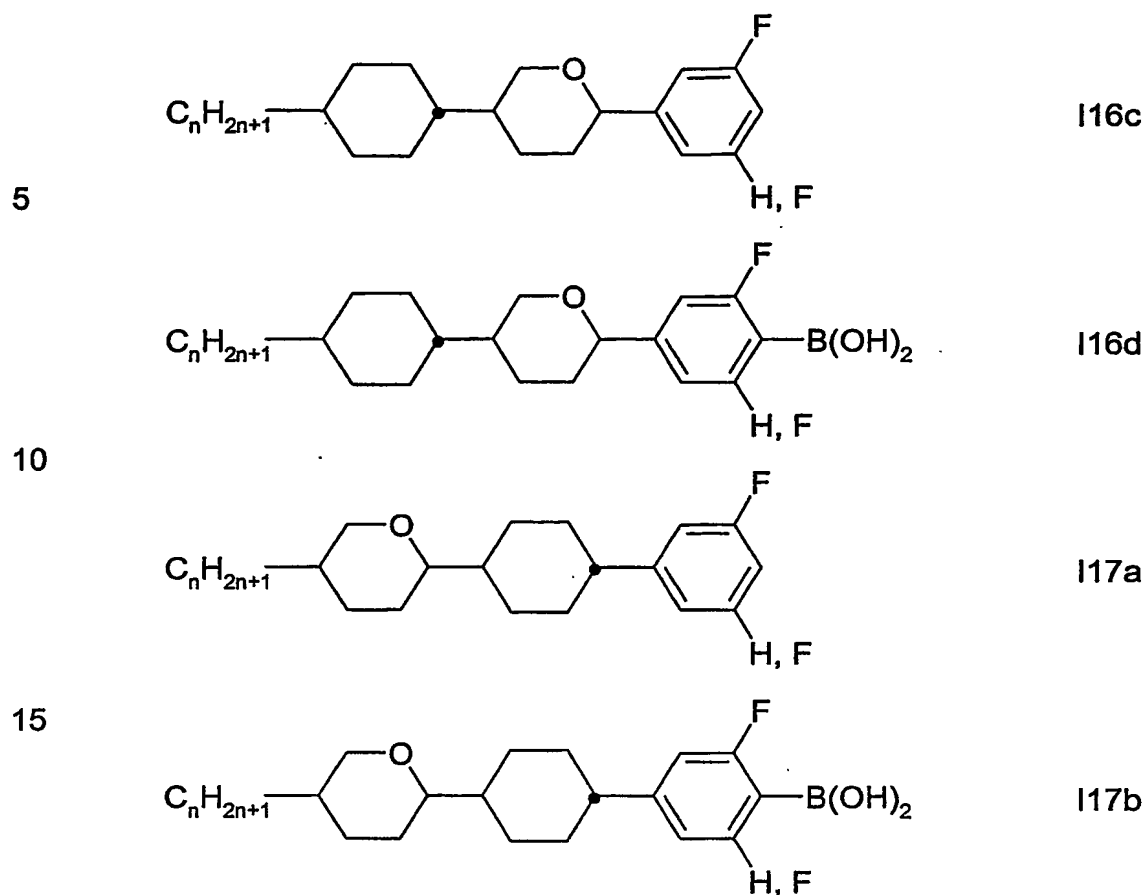
Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind:











20 Dabei ist n eine ganze Zahl von 1 bis 7, insbesondere 1, 2, 3, 4 oder 5.
 C_nH_{2n+1} ist verzweigt oder vorzugsweise geradkettig.

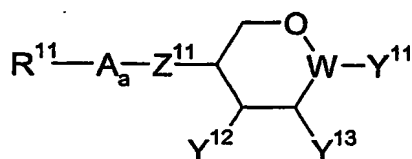
25 Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I können nach an sich bekannten Methoden dargestellt werden, wie sie in der Literatur (z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

30

Bevorzugt werden erfindungsgemäße Verbindungen der Formel I nach einem der folgenden erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt:

In einem ersten Verfahren sind Verbindungen der Formel IA zugänglich

5



IA

10

worin

W >C= bedeutet;

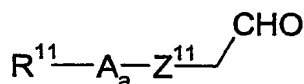
Y¹¹ =O, =C(SR¹²)(SR¹³) oder =CF₂ bedeutet; und

R¹¹, A, a, Z¹¹, Y¹², Y¹³, R¹² und R¹³ wie oben für Formel I definiert sind;

wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß

15

eine Verbindung der Formel II



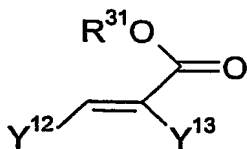
II

worin R¹¹, A, a und Z¹¹ wie oben für Formel IA definiert sind,

20

in einem Reaktionsschritt (A1)

(A1) in Gegenwart einer Base mit einer Verbindung der Formel III

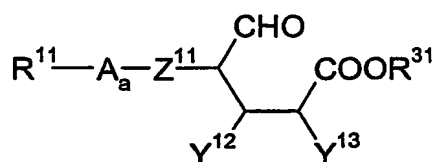


III

25

worin Y¹² und Y¹³ wie oben für Formel IA definiert sind und R³¹ ein Alkylrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet, zu einer Verbindung der Formel IV

30



IV

5

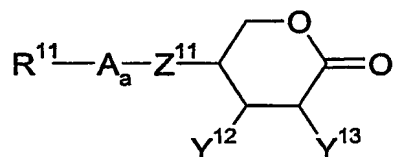
worin R^{11} , A , a , Z^{11} , Y^{12} und Y^{13} wie oben für Formel IA definiert sind und R^{31} wie oben für Formel III definiert ist,

umgesetzt wird;

und anschließend in einem Reaktionsschritt (A2)

10

(A2) die Verbindung der Formel IV unter Reduktion der Aldehyd-Funktion und unter Lacton-Bildung in die Verbindung IA1



IA1

15

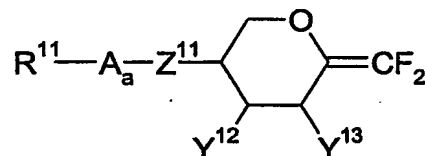
überführt wird;

und gegebenenfalls in einem Reaktionsschritt (A3)

(A3) die Verbindung der Formel IA1 durch Umsetzung mit CF_2Br_2 in Gegenwart von $\text{P}(\text{N}(\text{R}^{21})_2)_3$, $\text{P}(\text{N}(\text{R}^{21})_2)_2(\text{OR}^{22})$ oder $\text{P}(\text{N}(\text{R}^{21})_2)(\text{OR}^{22})_2$,

20

wobei R^{21} und R^{22} unabhängig voneinander ein Alkylrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen ist, insbesondere Methyl oder Ethyl bedeutet, in die Verbindung IA2



IA2

25

überführt wird;

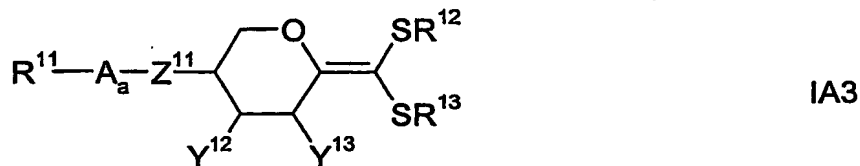
oder gegebenenfalls in einem Reaktionsschritt (A3')

(A3') die Verbindung der Formel IA1 durch Umsetzung mit

$\text{CHG}(\text{SR}^{12})(\text{SR}^{13})$, worin G $\text{P}(\text{OCH}_2\text{R}^{23})_3$, wobei R^{23} ein perfluorierter Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, insbesondere CF_3 , CF_2CF_3 oder C_4F_9 ist, oder $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ oder $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ bedeutet und R^{12} und R^{13} wie

30

oben für Formel IA definiert sind, in Gegenwart einer starken Base in die Verbindung IA3



überführt wird.

10 Die Verbindungen der Formeln II und III sind literaturbekannt oder unter Anwendung beziehungsweise Abwandlung von im Stand der Technik bekannten Syntheseverfahren leicht zugänglich. Der Reaktionsschritt (A1) wird im allgemeinen bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur und vorzugsweise bei Rückflußtemperatur des Lösungsmittels durchgeführt. Als

15 Lösungsmittel ist jedes Solvens geeignet, das die Reaktionspartner in für den Fortgang der Umsetzung ausreichendem Maße löst; vorzugsweise wird Acetonitril oder Propionitril verwendet. Als Base eignen sich solche Reagenzien, die mit der Verbindung der Formel II ein intermediäres Enamin bilden, insbesondere Dialkylamine und Trialkylsilyldialkylamine, zum Beispiel Trimethylsilyldiethylamin, welches dann mit der Verbindung

20 der Formel III abreagiert. Die Reduktion der Aldehyd-Funktion der Verbindung der Formel IV zu einer Hydroxy-Funktion in Schritt (A2) erfolgt mit selektiv wirksamen Reduktionsmitteln, die im Stand der Technik bekannt sind, z.B. Natriumborhydrid. Die den Reaktionsschritt (A2) abschließende Lactonisierung zur Verbindung IA1 kann beispielsweise mit

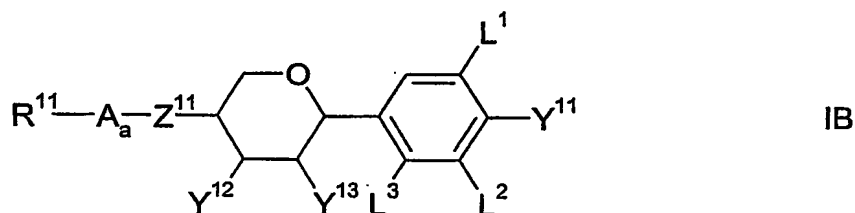
25 katalytischen Mengen einer Säure, etwa Toluolsulfonsäure, bewirkt werden.

Ausgehend von dem erfindungsgemäßen Lacton der Formel IA1 können, falls erwünscht, weitere erfindungsgemäße Verbindungen der Formeln IA2

30 oder IA3 in den Reaktionsschritten (A3) beziehungsweise (A3') dargestellt werden: Die Umsetzung von Verbindung IA1 zu Verbindung IA2 erfolgt mit Hilfe von CF₂Br₂ in Gegenwart von P(N(R²¹)₂)₃, P(N(R²¹)₂)₂(OR²²) oder

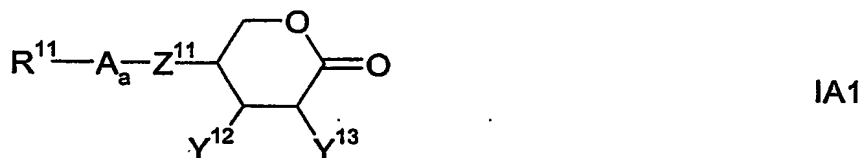
$P(N(R^{21})_2)(OR^{22})_2$, wobei R^{21} und R^{22} unabhängig voneinander ein Alkylrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen ist, insbesondere Methyl oder Ethyl bedeutet, in einem geeigneten Lösungsmittel, z.B. THF und/oder Dioxan, vorzugsweise bei Raumtemperatur. Reaktionsschritt (A3') wird in Gegenwart einer starken Base, vorzugsweise einer Lithium-organischen Base, wie n-Butyllithium, oder Kalium-tert.-butylat, bevorzugt in etherischen Lösungsmitteln wie THF bei Temperaturen zwischen -80 °C und Raumtemperatur ausgeführt.

In einem weiteren erfindungsgemäßen Verfahren sind Verbindungen der Formel IB zugänglich

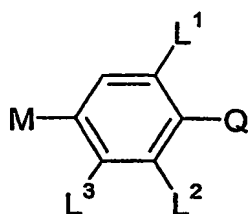


worin

Y^{11} -H, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -OH oder $-B(OR^{16})(OR^{17})$ bedeutet und R^{11} , A, a, Z^{11} , Y^{12} , Y^{13} , L^1 , L^2 , L^3 , R^{16} , R^{17} wie oben für Formel I definiert sind, und das dadurch gekennzeichnet ist, daß in einem Reaktionsschritt (B1) (B1) eine Verbindung der Formel IA1



worin R^{11} , A, a, Z^{11} , Y^{12} und Y^{13} wie oben für Formel IB definiert sind, mit einer Verbindung der Formel V

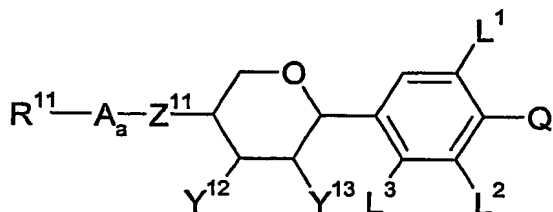


V

5

worin L¹, L² und L³ wie oben für Formel IB definiert sind, M Li, Cl-Mg, Br-Mg oder I-Mg bedeutet und Q H, F, Cl, Br, I oder CN bedeutet, unter Bildung der Verbindung der Formel IB1

10



IB1

15

worin R¹¹, A, a, Z¹¹, Y¹², Y¹³, L¹, L² und L³ wie für Formel IB definiert sind und Q wie für Formel V definiert ist, umgesetzt wird; und gegebenenfalls in einem Reaktionsschritt (B2)

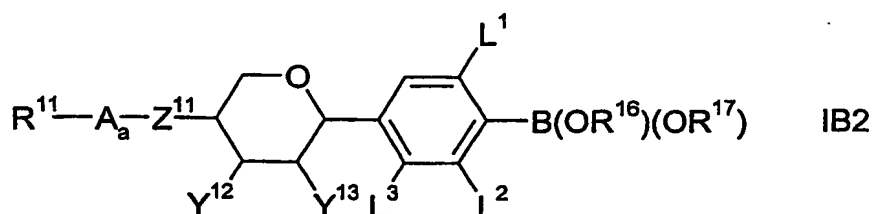
20

(B2) die Verbindung der Formel IB1, worin Q Br bedeutet, in Gegenwart einer Alkyl-Lithium-Base mit B(OR¹⁶)(OR¹⁷)(OR²⁴), wobei R¹⁶, R¹⁷ und R²⁴ einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeuten, oder mit HB(OR¹⁶)(OR¹⁷), wobei R¹⁶ und R¹⁷ einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeuten oder zusammen eine Einheit -(CH₂)_p- mit p =

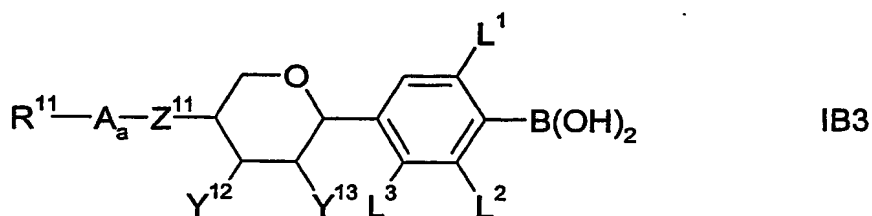
25

2, 3, 4, 5 oder 6 bilden, wobei eine, zwei oder drei dieser CH₂-Gruppen mit wenigstens einem unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen substituiert sein können, zu der Verbindung der Formel IB2

30

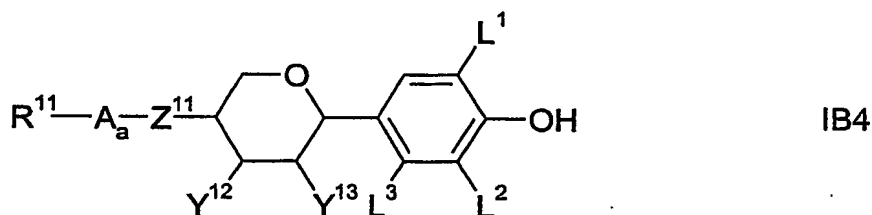


umgesetzt wird; und gegebenenfalls in einem Reaktionsschritt (B3)
(B3) die Verbindung IB2 durch Umsetzung mit einer wäßrigen Säure in die
Verbindung IB3



überführt wird;

15 und/oder gegebenenfalls in einem Reaktionsschritt (B4)
(B4) die Verbindung IB2 oder die Verbindung IB3 durch Umsetzung mit
Wasserstoffperoxid in alkalischer oder saurer Lösung, zum Beispiel in
wäßriger Natronlauge oder Essigsäure, zu der Verbindung IB4



umgesetzt wird.

25 Die in Reaktionsschritt (B1) verwendete Verbindung der Formel V ist in an
sich bekannter Weise aus der korrespondierenden halogenierten
Verbindung durch Metall-Halogen-Austausch mittels einer Lithium-
organischen Base oder nach Grignard zum Beispiel durch Umsetzung mit
30 Magnesium zugänglich. Vorzugsweise bedeutet M in Formel V Lithium. Der
Reaktionsschritt (B1) erfolgt bevorzugt in einem etherischen Lösungsmittel,
z.B. Diethylether, bei Temperaturen zwischen -80 °C und Raumtemperatur.

Die Reduktion der nach der Addition der Verbindung V an die Carbonylfunktion der Verbindung der Formel IA1 intermediär gebildeten Hydroxy-Funktion zur Verbindung der Formel IB1 erfolgt mit einem geeigneten Reduktionsmittel, z.B. Trialkylsilan und Bortrifluorid-Etherat.

5

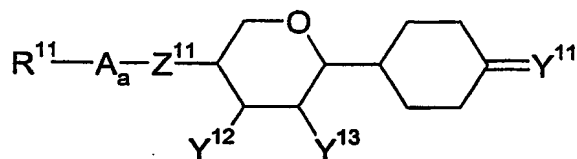
Bei der im optional durchführbaren Reaktionsschritt (B2) verwendeten Alkyl-Lithium-Base handelt es sich bevorzugt um Methyllithium oder n-Butyllithium, vorzugsweise in einem etherischen Lösungsmittel, z.B. THF, oder in Hexan. Nach erfolgtem Lithium-Halogen-Austausch (vorzugsweise bei Temperaturen zwischen -80 °C und Raumtemperatur) wird mit einem geeigneten Borsäurederivat, z.B. Trialkylborat, unter Bildung der Verbindung der Formel IB2 umgesetzt. Aus dieser kann, falls erwünscht, in Reaktionsschritt (B3) die korrespondierende Borsäure der Formel IB3 mit wäßriger Säure, z.B. 2N Salzsäure, freigesetzt werden. In dem optional durchführbaren Reaktionsschritt (B4) kann - ausgehend von IB2 oder IB3 - mit Wasserstoffperoxid in alkalischer Lösung, z.B. 30 % H₂O₂ in Natronlauge, oder saurer Lösung, z.B. in Essigsäure, das entsprechende Phenol der Formel IB4 hergestellt werden.

10

15

20

In einem weiteren erfindungsgemäßen Verfahren sind erfindungsgemäße Verbindungen der Formel IC erhältlich:



IC

25

worin

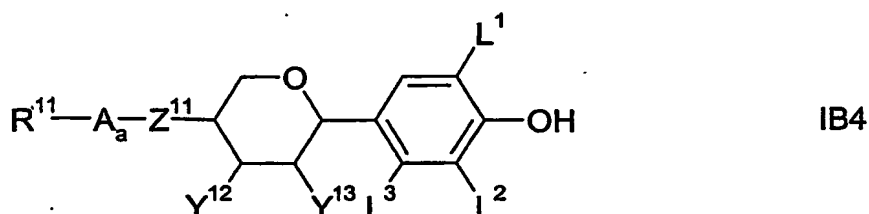
Y¹¹ =O, =C(SR¹²)(SR¹³) oder =CF₂ bedeutet und

R¹¹, A, a, Z¹¹, Y¹², Y¹³, R¹² und R¹³ wie oben für Formel I definiert sind,

und das dadurch gekennzeichnet ist, daß in einem Reaktionsschritt (C1)

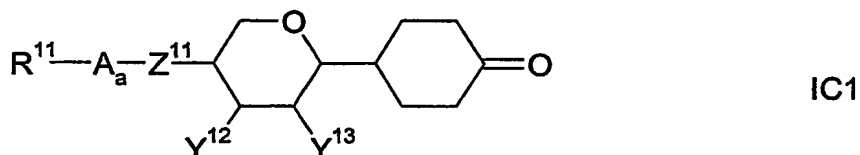
(C1) die Verbindung der Formel IB4

30



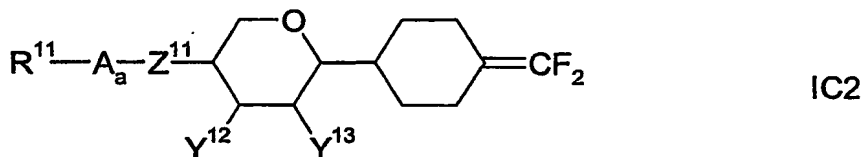
worin R^{11} , A, a, Z^{11} , Y^{12} und Y^{13} wie oben für Formel IC definiert sind und L^1 , L^2 und L^3 H bedeuten,

mit Wasserstoff in Gegenwart eines Übergangsmetall-Katalysators in die Verbindung IC1



überführt wird (d.h. in die Verbindung IC mit Y^{11} gleich =O);
und gegebenenfalls in einem Reaktionsschritt (C2)

(C2) die Verbindung IC1 durch Umsetzung mit CF_2Br_2 in Gegenwart von $P(N(R^{21})_2)_3$, $P(N(R^{21})_2)_2(OR^{22})$ oder $P(N(R^{21})_2)(OR^{22})_2$, wobei R^{21} und R^{22} unabhängig voneinander ein Alkylrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen sind und insbesondere Methyl oder Ethyl bedeuten, in die Verbindung IC2

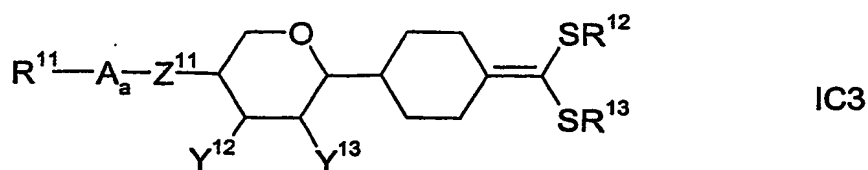


überführt wird (d.h. die Verbindung IC mit Y^{11} gleich = CF_2);
oder gegebenenfalls in einem Reaktionsschritt (C2')

(C2') die Verbindung der Formel IC1 durch Umsetzung mit $CHG(SR^{12})(SR^{13})$, worin G $P(OCH_2R^{23})_3$, wobei R^{23} ein perfluorierter Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, insbesondere CF_3 , CF_2CF_3 oder C_4F_9 ist, oder $Si(CH_3)_3$ oder $Si(CH_2CH_3)_3$ bedeutet und R^{12} und R^{13} wie oben für Formel IC definiert sind, in Gegenwart einer starken Base in die Verbindung IC3

25

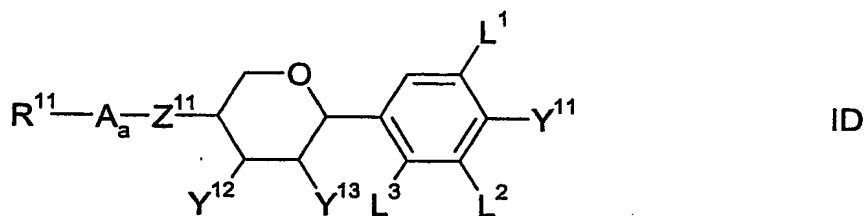
30



überführt wird (d.h. die Verbindung IC mit Y^{11} gleich $=C(SR^{12})(SR^{13})$).

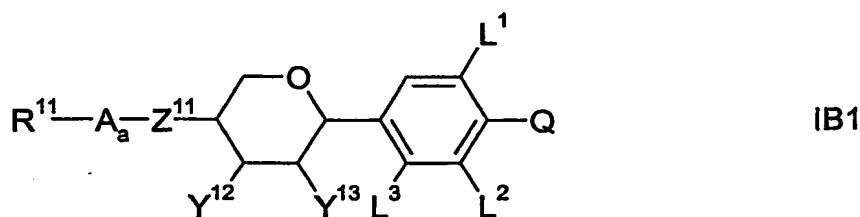
Bei dem in Reaktionsschritt (C1) verwendeten Übergangsmetall-Katalysator handelt es sich um einen üblicherweise für Hydrierungsreaktionen verwendeten Katalysator, z.B. Palladium auf Kohlenstoff; es werden die für diese Art der Hydrierung üblichen Reaktionsbedingungen gewählt (siehe zum Beispiel J. March: Advanced Organic Chemistry; John Wiley & Sons, New York u.a., 3. Aufl., 1985, S. 700-702, 5-11). Die weiteren optionalen Reaktionsschritte (C2) beziehungsweise (C2') werden im wesentlichen unter den gleichen Bedingungen wie die Reaktionsschritte (A3) und (A3') oben ausgeführt.

In noch einem weiteren erfindungsgemäßen Verfahren werden erfindungsgemäße Verbindungen der Formel ID hergestellt:



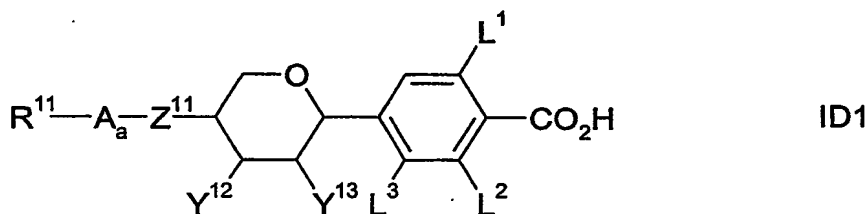
worin

Y^{11} $-\text{CO}_2\text{H}$ oder $-\text{C}(=\text{S}^+\text{R}^{12})(-\text{SR}^{13})\text{X}^-$ bedeutet und R^{11} , A , a , Z^{11} , Y^{12} , Y^{13} , R^{12} , R^{13} , L^1 , L^2 , L^3 und X^- wie oben für Formel I definiert sind, und das dadurch gekennzeichnet ist, daß in einem Reaktionsschritt (D1) (D1) eine Verbindung der Formel IB1



worin R^{11} , A, a, Z^{11} , Y^{12} , Y^{13} , L^1 , L^2 und L^3 wie für Formel ID definiert sind und Q H oder Br bedeutet,

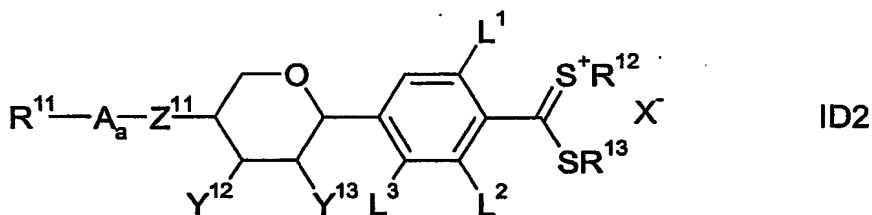
zunächst mit einer metallorganischen Base und dann mit CO_2 zu der Verbindung ID1



worin R^{11} , A, a, Z^{11} , Y^{12} , Y^{13} , L^1 , L^2 und L^3 wie für Formel ID definiert sind, umgesetzt wird;

und gegebenenfalls in einem Reaktionsschritt (D2)

(D2) die Verbindung ID1 in Gegenwart einer Säure HX mit HSR^{12} und HSR^{13} oder mit $HSR^{12}R^{13}SH$ in die Verbindung ID2



überführt wird.

Die in Reaktionsschritt (D1) verwendete metallorganische Base ist vorzugsweise eine Lithium-organische Base, z.B. n-Butyllithium in THF oder Hexan; die Metallierung erfolgt bevorzugt bei Temperaturen zwischen $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Raumtemperatur. Das zum Abfangen der intermediär

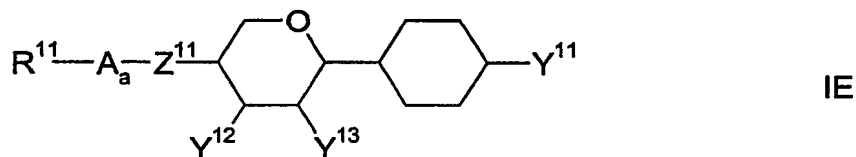
gebildeten metallierten Verbindung verwendete CO₂ kann als gasförmiges Kohlendioxid eingeleitet oder bevorzugt in fester Form als Trockeneis zugesetzt werden. Nach wäßriger Aufarbeitung wird das gewünschte Benzoessäure-Derivat ID1 erhalten.

5

In dem optional durchführbaren Reaktionsschritt (D2) werden als Thiol-Reagenz vorzugsweise Dithiole, z.B. 1,3-Propanthiol oder 2,2-Dimethylpropan-1,3-dithiol, in Gegenwart einer Säure, z.B. Toluolsulfonsäure, verwendet.

10

In einem weiteren erfindungsgemäßen Verfahren sind weitere erfindungsgemäße Verbindungen der Formel IE zugänglich:

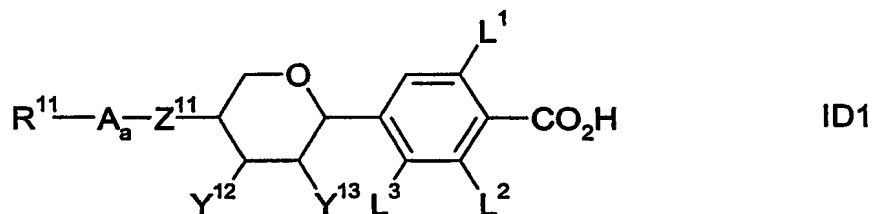


15

worin

Y¹¹ -CO₂H oder -C(=S⁺R¹²)(-SR¹³)X⁻ bedeutet und R¹¹, A, a, Z¹¹, Y¹², Y¹³, R¹² und R¹³ und X⁻ wie oben für Formel I definiert sind, und das dadurch gekennzeichnet ist, daß in einem Reaktionsschritt (E1) (E1) die Verbindung der Formel ID1

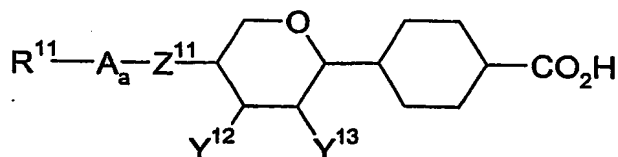
20



25

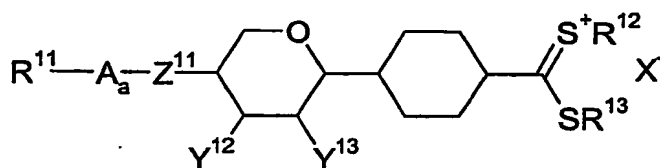
worin R¹¹, A, a, Z¹¹, Y¹² und Y¹³ wie oben für Formel IE definiert sind und L¹, L² und L³ H bedeuten, mit Wasserstoff in Gegenwart eines Übergangsmetall-Katalysators in die Verbindung IE1

30



IE1

5 überführt wird;
und gegebenenfalls in einem Reaktionsschritt (E2)
(E2) die Verbindung der Formel IE1 in Gegenwart einer Säure HX mit
HSR¹² und HSR¹³ oder mit HSR¹²R¹³SH in die Verbindung IE2



IE2

überführt wird.

15 Für Einzelheiten bei der Durchführung der Reaktionsschritte (E1) und (E2)
wird auf die Reaktionsschritte (C1) beziehungsweise (D2) verwiesen.

Die Fachleute werden erkennen, daß durch entsprechende Anpassung
beziehungsweise durch Wiederholung bestimmter Reaktionsschritte der
erfindungsgemäßen Verfahren die Synthese weiterer erfindungsgemäßer
20 Verbindungen erfolgen kann. Sie werden ferner mit Hilfe ihres Fachwissens
in der Lage sein, die exakte Einstellung von Reaktionsparametern wie der
genauen Menge der Reaktanten, der Reaktionszeit und -temperatur und
der Auswahl und Quantität der Reagenzien und des Lösungsmittels nach
den Notwendigkeiten der jeweiligen Umsetzung vorzunehmen.

25

Sofern die erfindungsgemäßen Verbindungen in Form optischer Isomeren
auftreten können, etwa in Gestalt von Enantiomeren und/oder
Diastereomeren - wenn sie z.B. einen chiralen Rest R¹¹ tragen -, so sind
diese Verbindungen vom Umfang der Beschreibung und der Ansprüche mit
30 umfaßt. Diese chiralen Verbindungen können als Gemisch der Isomeren,
vorzugsweise als Racemat oder aber in isomerenreiner Form vorliegen. Die

isomerenreinen oder isomerenangereicherten erfindungsgemäßen Verbindungen sind in an sich bekannter Weise durch übliche Trennverfahren, z.B. Chromatographie an chiralen Phasen oder fraktionierte Kristallisation gegebenenfalls in Gegenwart chiraler Reagenzien, oder durch gezielte asymmetrische Synthese zugänglich.

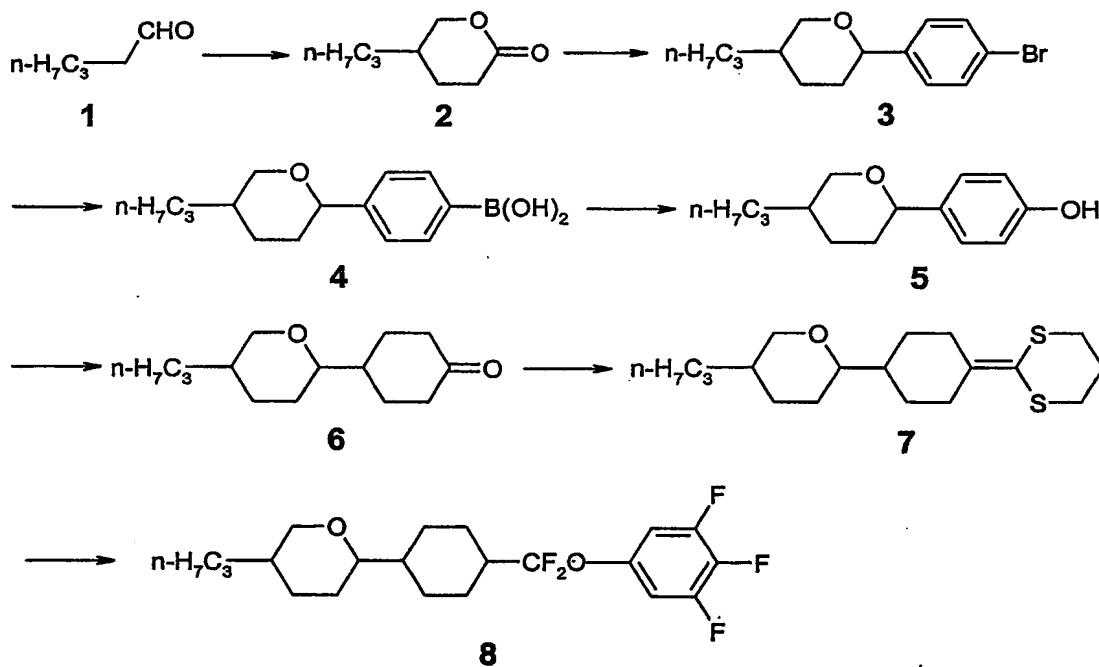
Die erfindungsgemäßen Verbindungen können als Ausgangsverbindungen für komplexe, einen Tetrahydropyranring enthaltende Moleküle eingesetzt werden. So sind beispielsweise ausgehend von Verbindungen der Formeln I2, I3, I5, I6, I8, I9, I11, I13 beziehungsweise I15 in Analogie zu an sich literaturbekannten Verfahren die entsprechenden Verbindungen erhältlich, in denen der endständige Rest (Y^{11}) durch eine $-CF_2O$ -Aryl-Gruppe ersetzt ist. Derartig funktionalisierte Tetrahydropyran-Derivate weisen mesogene Eigenschaften auf.

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele weiter veranschaulicht, ohne daß diese den Umfang der Erfindung beschränken sollen.

Beispiele

Die in den Beispielen eingesetzten Ausgangsverbindungen, Reagenzien und Lösungsmittel sind - soweit nichts abweichendes angegeben ist - käuflich erhältlich. Die Charakterisierung der Produkte erfolgte mittels üblicher Analysemethoden, unter anderem GC, HPLC, Massenspektrometrie, ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie, DSC und Polarisationsmikroskopie.

Die Herstellung der Verbindungen der Beispiele 1 bis 7 folgte dem nachstehenden Syntheschema 1:



Beispiel 1: Verbindung 2

Eine Mischung von 500 mmol Pent-1-al (1), 700 mmol Acrylsäuremethylester, 50 mmol Trimethylsilyldiethylamin und 300 ml Acetonitril wurde 18 h zum Sieden erhitzt. Man engte im Vakuum ein, wobei Acetonitril und Silane entfernt wurden. Danach wurden 2,5 mol Eisessig hinzugegeben und für 18 h bei 50 °C gerührt. Man neutralisierte durch Zugabe von 2N NaOH und verdünnte mit 3 l ges. NaCl-Lösung. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Man setzte 1 l Isopropanol und anschließend 250 mmol Natriumborhydrid zu und rührte 18 h. Die Mischung wurde wässrig aufgearbeitet, die organische Phase zweimal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Der rohe Alkohol wurde mit 1 l Toluol und 1 g Toluolsulfonsäure bis zur Vollständigkeit der Reaktion am Wasserabscheider gekocht. Die Lösung wurde neutral gewaschen und anschließend durch Destillation gereinigt. Ausbeute des Lactons (2): 35 % einer intensiv nach Waldmeister riechenden Flüssigkeit. Siedepunkt: 137-138 °C (19 mbar).

Beispiel 2: Verbindung 3

Eine Lösung von 207 mmol 1,4-Dibrombenzol in 250 ml Diethylether wurde bei -50 °C tropfenweise mit 207 mmol n-Butyllithium (15 % in Hexan) versetzt. Dann tropfte man eine Lösung von 170 mmol 2 in 50 ml Diethylether bei derselben Temperatur zu, rührte 30 min nach, ließ das Gemisch sich auf 0 °C erwärmen und arbeitete wässrig auf. Das Rohprodukt (51 g) wurde in 400 ml Dichlormethan gelöst und bei -75 °C mit 400 mmol Triethylsilan versetzt. Man tropfte 400 mmol Bortrifluorid-Etherat zu, wobei die Temperatur unter -70 °C gehalten wurde. Danach ließ man die Temperatur auf -10 °C ansteigen, hydrolysierte mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und arbeitete wässrig auf. Das Rohprodukt enthielt die trans/cis-Isomeren in einem Verhältnis von 9:1. Man kristallisierte aus Pentan bei -20 °C um; Ausbeute der Verbindung 3: 30,6 g, 61 %. Schmelzpunkt: 43 °C.

Beispiel 3: Verbindung 4

73 mmol **3** wurden in 200 ml THF gelöst und auf -70 °C gekühlt. Man tropfte zuerst 73 mmol n-Butyllithium (15 % in Hexan) zu, gefolgt von 73 mmol Trimethylborat in 50 ml THF. Man ließ die Mischung sich auf -20 °C erwärmen, stellte durch Zugabe von 2N HCl auf pH 2 ein und arbeitete wäßrig auf. Das Rohprodukt wurde mit heißem Heptan digeriert und bei 0 °C kristallisiert. Ausbeute der Verbindung **4**: 13,1 g, 72 %.

Beispiel 4: Verbindung 5

Eine Mischung von 60 mmol **4**, 300 ml Toluol, 120 mmol NaOH, 50 ml Wasser und 30 ml 30% H₂O₂ wurde 2 h bei 45 °C gerührt. Die Mischung wurde mit 10% HCl auf pH 2 eingestellt und wäßrig aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde aus Heptan umkristallisiert. Ausbeute der Verbindung **5**: 7,1 g, 52%.

Beispiel 5: Verbindung 6

22 mmol **5** wurden in 100 ml Xylol in der Gegenwart von 1,5 g 5% Pd-C-Katalysators bei 5 bar und 130 °C für 27,5 h hydriert. Die Aufarbeitung erfolgte wie üblich. Ausbeute der Verbindung **6**: 65%, farbloses Öl.

Beispiel 6: Verbindung 7

Eine Lösung von 17 mmol 2-Trimethylsilyl-1,3-dithian in 75 ml THF wurde bei -70 °C mit 17 mmol n-Butyllithium (15% in Hexan) versetzt. Man ließ innerhalb von 4 h auf 0 °C kommen, kühlte dann wieder auf -70 °C und tropfte 17 mmol **6** in 25 ml THF zu, ließ auf Raumtemperatur kommen, rührte 18 h nach und arbeitete wäßrig auf. Das Rohprodukt wurde aus Heptan kristallisiert. Ausbeute der Verbindung **7**: 40%, farblose Kristalle.

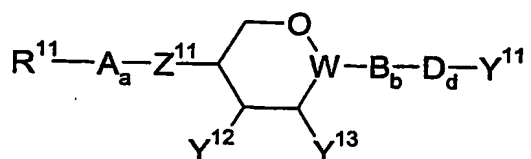
Beispiel 7: Verbindung 8

Eine Lösung von 6,12 mmol 7 in 50 ml Dichlormethan wurde bei -20 °C tropfenweise mit 6,27 mmol Trifluormethansulfonsäure versetzt. Man ließ für 30 min auf Raumtemperatur kommen und kühlte dann auf -70 °C ab. Dann wurden zuerst eine Lösung 9,1 mmol 3,4,5-Trifluorphenol und 10,1 mmol Triethylamin in 20 ml Dichlormethan, 5 min später 31 mmol Triethylamin-Tris(hydrofluorid) zugegeben. Nach weiteren fünf Minuten gab man in kleinen Portionen eine Suspension von 31,5 mmol DBH (1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydanthoin) zu und rührte eine Stunde bei -70 °C nach. Man ließ auf -10 °C kommen und goß die Reaktionsmischung in 400 ml eiskalte NaOH. Man arbeitete wäßrig auf und reinigte das Rohprodukt und reinigte durch Chromatographie an Kieselgel (Heptan/Toluol 3:2) und Kristallisation aus Pentan bei -70 °C. Ausbeute der Verbindung 8: 42%, farblose Kristalle. Schmelzpunkt: 35 °C. Klärpunkt: 66.3 °C.

Ansprüche

1. Verbindung der allgemeinen Formel I

5



10

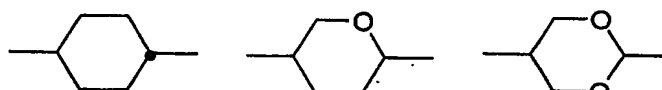
worin

R^{11} H, F, Cl, Br, I, CN, Aryl, Heterocyclyl oder einen halogenierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet, wobei in diesem Rest auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch $-C\equiv C-$, $-CH=CH-$, $-O-$, $-CO-$, $-CO-O-$ oder $-O-CO-$ so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind;

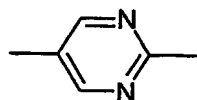
20

A

für



oder



steht;

25

a

0, 1 oder 2 ist;

 Z^{11}

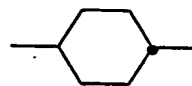
eine Einfachbindung, $-CH_2-CH_2-$, $-CF_2-CF_2-$, $-CF_2-CH_2-$, $-CH_2-CF_2-$, $-CH_2-O-$, $-O-CH_2-$, $-CF_2-O-$ oder $-O-CF_2-$ darstellt;

30

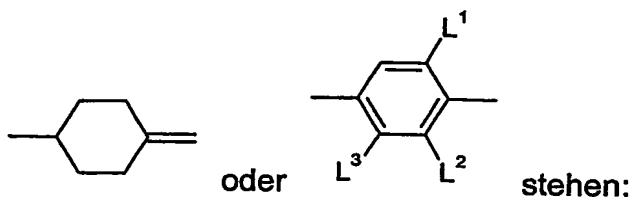
W

>CH- oder >C= bedeutet;

B und D unabhängig voneinander für



5



b und d unabhängig voneinander 0 oder 1 sind;

10

Y^{11} =O, =C(SR¹²)(SR¹³), =CF₂, -H, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -OH, -SH, -CO-R¹⁴, -OSO₂R¹⁵, -C(=S⁺R¹²)(-SR¹³)X⁻, -B(OR¹⁶)(OR¹⁷), -BF₃⁻Kat⁺, -Si(OR¹⁸)(OR¹⁹)(OR²⁰) oder Alkyl bedeutet, wobei Alkyl einen halogenierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen bedeutet, in welchem auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -C≡C-, -CH=CH-, -O-, -CO-, -CO-O- oder -O-CO- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind;

20

Y^{12} und Y^{13} unabhängig voneinander H oder Alkyl bedeuten, wobei Alkyl einen halogenierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen bedeutet, in welchem auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -C≡C-, -CH=CH-, -O-, -CO-, -CO-O- oder -O-CO- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind;

25

L¹, L² und L³ unabhängig voneinander H oder F bedeuten;

30

- 5 R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeuten oder zusammen eine Einheit $-(CH_2)_p-$ mit $p = 2, 3, 4, 5$ oder 6 bilden, wobei eine, zwei oder drei dieser CH_2 -Gruppen mit wenigstens einem unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen substituiert sein können;
- 10 R^{14} OH, O-Aryl, O-Aralkyl, O-Alkyl, Cl, Br, Aryl, Aralkyl oder Alkyl bedeutet;
- 15 R^{15} Aryl, Aralkyl oder einen halogenierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet, wobei in diesem Alkylrest auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch $-C\equiv C-$, $-CH=CH-$, $-O-$, $-CO-$, $-CO-O-$ oder $-O-CO-$ so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind;
- 20 R^{16} und R^{17} H oder einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeuten oder zusammen eine Einheit $-(CH_2)_p-$ mit $p = 2, 3, 4, 5$ oder 6 bilden, wobei eine, zwei oder drei dieser CH_2 -Gruppen mit wenigstens einem unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen substituiert sein können;
- 25 R^{18} , R^{19} und R^{20} unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeuten;
- 30 Kat^+ ein Alkalimetallkation oder ein quartäres Ammoniumkation ist;

und

X^- ein schwach koordinierendes Anion ist;

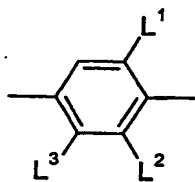
5

mit der Maßgabe,

daß $W > CH-$ bedeutet, wenn $b+d \neq 0$;

daß Y^{11} nicht $=O$, $=C(SR^{12})(SR^{13})$ oder $=CF_2$ bedeutet, wenn Y^{11} mit B

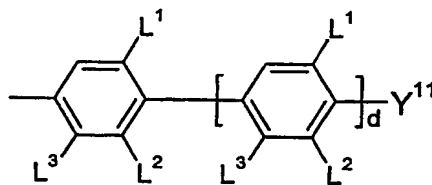
10



oder D = verbunden ist;

daß Y^{11} -H, -I, -OH, -SH, $-CO_2R^{14}$, $-OSO_2R^{15}$, $-C(=S^+R^{12})(SR^{13})X^-$,
 $-B(OR^{16})(OR^{17})$, $-BF_3^-Kat^+$, $-Si(OR^{18})(OR^{19})(OR^{20})$ oder Alkyl bedeutet,
 wobei Alkyl einen halogenierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1
 15 bis 15 C-Atomen bedeutet, in welchem eine oder mehrere CH_2 -
 Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch $-C\equiv C-$, $-CH=CH-$, $-O-$,
 $-CO-$, $-CO-O-$ oder $-O-CO-$ so ersetzt sind, daß O-Atome nicht direkt
 miteinander verknüpft sind und Alkyl nicht für Alkoxy steht, wenn W

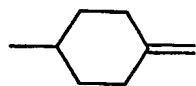
20



direkt verbunden ist mit
 oder 1 ist;

, wobei d 0

25




daß B nicht für steht, wenn $d = 1$; und

daß A gleiche oder verschiedene Bedeutungen annehmen kann,
 wenn a 2 ist.

30

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

A für  steht.

- 5 3. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
a 0 ist.
- 10 4. Verbindung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß
 Y^{12} und Y^{13} H bedeuten.
- 15 5. Verbindung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß
 Z^{11} eine Einfachbindung, $-CF_2O-$ oder $-OCF_2-$ darstellt.
- 20 6. Verbindung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß
 R^{11} einen unverzweigten halogenierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeutet.
- 25 7. Verbindung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß
 Y^{11} $=O$, $=C(SR^{12})(SR^{13})$ oder $=CF_2$ bedeutet.
8. Verbindung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß
 Y^{11} $-H$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-OH$, $-CO_2H$, $-C(=S^+R^{12})(-SR^{13})X^-$,
 $-B(OR^{16})(OR^{17})$, $-BF_3^-Kat^+$ oder $-Si(OR^{18})(OR^{19})(OR^{20})$ bedeutet.

9. Verbindung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß

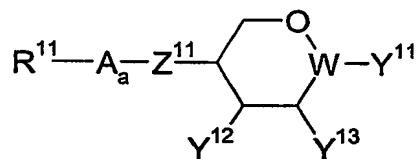
X^- BF_4^- , $CF_3SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, PF_6^- , SbF_6^- oder AsF_6^- bedeutet.

5 10. Verbindung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß
b 0 ist und d 0 ist.

10 11. Verbindung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß
b 1 ist und d 0 ist.

15 12. Verbindung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß
b 1 ist und d 1 ist.

13. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel IA



IA

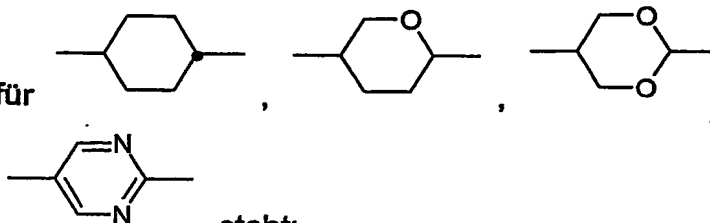
worin

R^{11} H, F, Cl, Br, I, CN, Aryl, Heterocyclyl oder Alkyl bedeutet;

25

A

für



oder

steht;

30

a

0, 1 oder 2 ist, wobei A gleiche oder verschiedene Bedeutungen annehmen kann, wenn a 2 ist;

Z^{11} eine Einfachbindung, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$,
 $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CF}_2-\text{O}-$ oder $-\text{O}-\text{CF}_2-$ darstellt;

W $>\text{C}=$ bedeutet;

Y^{11} $=\text{O}$, $=\text{C}(\text{SR}^{12})(\text{SR}^{13})$ oder $=\text{CF}_2$ bedeutet;

5 Y^{12} und Y^{13} unabhängig voneinander H oder Alkyl bedeuten; und

R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander einen unverzweigten oder
 verzweigten Alkylrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen
 bedeuten oder zusammen eine Einheit $-(\text{CH}_2)_p-$ mit $p = 2, 3, 4,$
 5 oder 6 bilden, wobei eine, zwei oder drei dieser CH_2-
 10 Gruppen mit wenigstens einem unverzweigten oder
 verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen
 substituiert sein können;

dadurch gekennzeichnet, daß

eine Verbindung der Formel II

15



worin R^{11} , A, a und Z^{11} wie oben für Formel IA definiert sind,
 in einem Reaktionsschritt (A1)

20

(A1) in Gegenwart einer Base mit einer Verbindung der Formel III



25

worin Y^{12} und Y^{13} wie oben für Formel IA definiert sind und R^{31} ein
 Alkylrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet, zu einer
 Verbindung der Formel IV

30

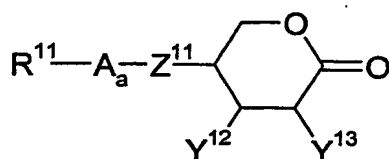


worin R^{11} , A, a, Z^{11} , Y^{12} und Y^{13} wie oben für Formel IA definiert sind und R^{31} wie oben für Formel III definiert ist,

umgesetzt wird;

und anschließend in einem Reaktionsschritt (A2)

5 (A2) die Verbindung der Formel IV in die Verbindung IA1



IA1

10

überführt wird;

und gegebenenfalls in einem Reaktionsschritt (A3)

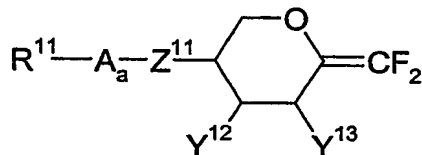
(A3) die Verbindung der Formel IA1 durch Umsetzung mit CF_2Br_2

in Gegenwart von $P(N(R^{21})_2)_3$, $P(N(R^{21})_2)_2(OR^{22})$ oder

$P(N(R^{21})_2)(OR^{22})_2$, wobei R^{21} und R^{22} unabhängig voneinander ein

15

Alkylrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen sind, in die Verbindung IA2



IA2

20

überführt wird;

oder gegebenenfalls in einem Reaktionsschritt (A3')

(A3') die Verbindung der Formel IA1 durch Umsetzung mit

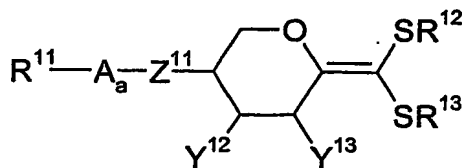
$CHG(SR^{12})(SR^{13})$, worin G $P(OCH_2R^{23})_3$, wobei R^{23} ein perfluorierter

Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen ist, oder $Si(CH_3)_3$ oder

25

$Si(CH_2CH_3)_3$ bedeutet und R^{12} und R^{13} wie oben für Formel IA

definiert sind, in Gegenwart einer starken Base in die Verbindung IA3

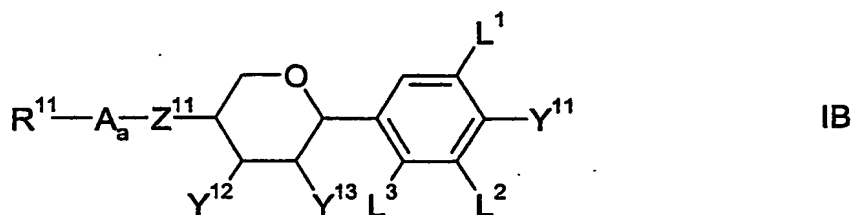


IA3

30

überführt wird.

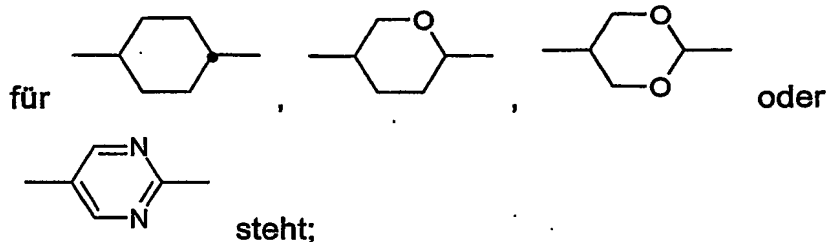
14. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel IB



worin

R¹¹ H, F, Cl, Br, I, CN, Aryl, Heterocyclyl oder Alkyl bedeutet;

A



a 0, 1 oder 2 ist, wobei A gleiche oder verschiedene Bedeutungen annehmen kann, wenn a 2 ist;

Z¹¹ eine Einfachbindung, -CH₂-CH₂-, -CF₂-CF₂-, -CF₂-CH₂-, -CH₂-CF₂-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, -CF₂-O- oder -O-CF₂- darstellt;

Y¹¹ -H, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -OH oder -B(OR¹⁶)(OR¹⁷) bedeutet;

Y¹² und Y¹³ unabhängig voneinander H oder Alkyl bedeuten;

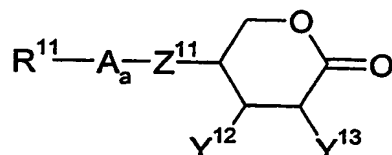
L¹, L² und L³ unabhängig voneinander H oder F bedeuten; und

R¹⁶ und R¹⁷ unabhängig voneinander H oder einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeuten oder zusammen eine Einheit -(CH₂)ₚ- mit p = 2, 3, 4, 5 oder 6 bilden, wobei eine, zwei oder drei dieser CH₂-Gruppen mit wenigstens einem unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen substituiert sein können;

dadurch gekennzeichnet, daß

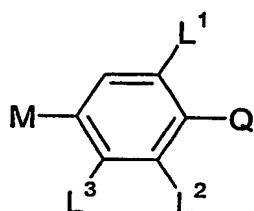
in einem Reaktionsschritt (B1)

(B1) eine Verbindung der Formel IA1



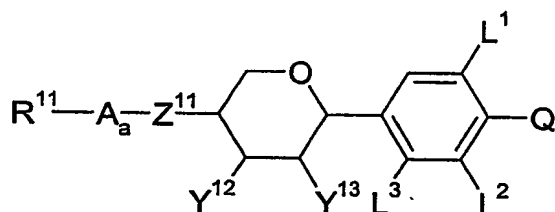
IA1

worin R^{11} , A, a, Z^{11} , Y^{12} und Y^{13} wie oben für Formel IB definiert sind, mit einer Verbindung der Formel V



V

worin L^1 , L^2 und L^3 wie oben für Formel IB definiert sind, M Li, Cl-Mg, Br-Mg oder I-Mg bedeutet und Q H, F, Cl, Br, I oder CN bedeutet, unter Bildung der Verbindung der Formel IB1



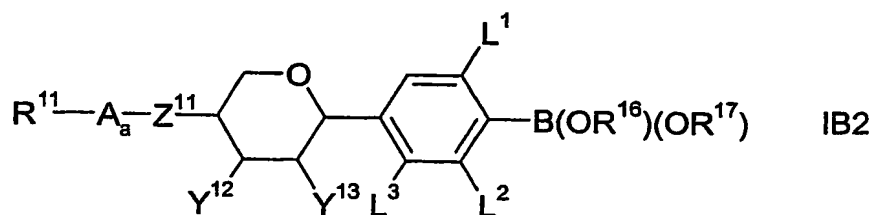
IB1

worin R^{11} , A, a, Z^{11} , Y^{12} , Y^{13} , L^1 , L^2 und L^3 wie für Formel IB definiert sind und Q wie für Formel V definiert ist, umgesetzt wird;

und gegebenenfalls in einem Reaktionsschritt (B2)

(B2) die Verbindung der Formel IB1, worin Q Br bedeutet, in Gegenwart einer Alkyl-Lithium-Base mit $\text{B}(\text{OR}^{16})(\text{OR}^{17})(\text{OR}^{24})$, wobei R^{16} , R^{17} und R^{24} einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeuten, oder mit $\text{HB}(\text{OR}^{16})(\text{OR}^{17})$, wobei R^{16} und R^{17} einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeuten oder zusammen eine Einheit $-(\text{CH}_2)_p-$

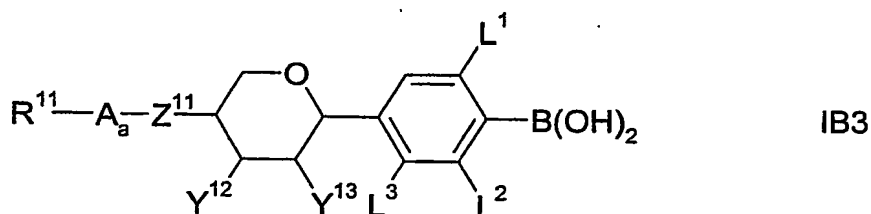
mit $p = 2, 3, 4, 5$ oder 6 bilden, wobei eine, zwei oder drei dieser CH_2 -Gruppen mit wenigstens einem unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen substituiert sein können, zu der Verbindung der Formel IB2



umgesetzt wird;

und gegebenenfalls in einem Reaktionsschritt (B3)

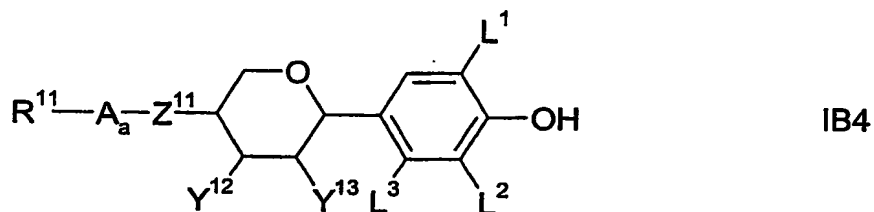
(B3) die Verbindung IB2 durch Umsetzung mit einer wäßrigen Säure in die Verbindung IB3



überführt wird;

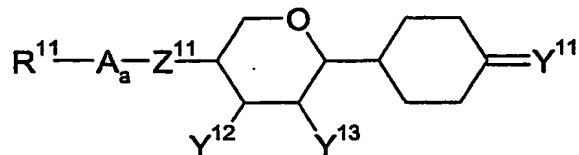
und/oder gegebenenfalls in einem Reaktionsschritt (B4)

(B4) die Verbindung IB2 oder die Verbindung IB3 durch Umsetzung mit Wasserstoffperoxid in alkalischer oder saurer Lösung zu der Verbindung IB4



umgesetzt wird.

15. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der allgemeinen Formel IC



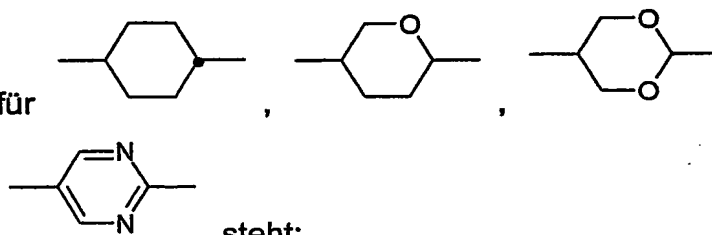
IC

worin

R^{11} H, F, Cl, Br, I, CN, Aryl, Heterocyclyl oder Alkyl bedeutet;

A

für



oder

steht;

a 0, 1 oder 2 ist, wobei A gleiche oder verschiedene Bedeutungen annehmen kann, wenn a 2 ist;

Z^{11} eine Einfachbindung, $-CH_2-CH_2-$, $-CF_2-CF_2-$, $-CF_2-CH_2-$, $-CH_2-CF_2-$, $-CH_2-O-$, $-O-CH_2-$, $-CF_2-O-$ oder $-O-CF_2-$ darstellt;

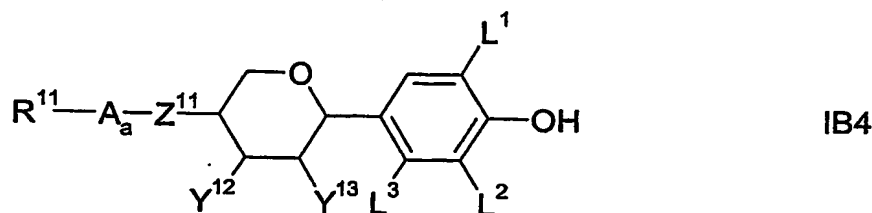
Y^{11} $=O$, $=C(SR^{12})(SR^{13})$ oder $=CF_2$ bedeutet;

Y^{12} und Y^{13} unabhängig voneinander H oder Alkyl bedeuten; und

R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeuten oder zusammen eine Einheit $-(CH_2)_p-$ mit $p = 2, 3, 4, 5$ oder 6 bilden, wobei eine, zwei oder drei dieser CH_2 -Gruppen mit wenigstens einem unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen substituiert sein können;

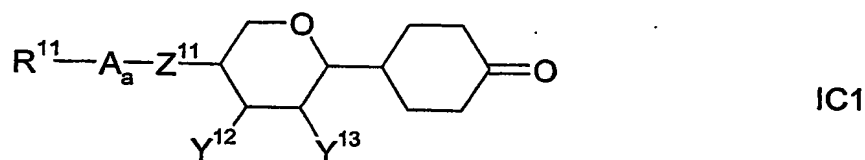
dadurch gekennzeichnet, daß in einem Reaktionsschritt (C1)

(C1) die Verbindung der Formel IB4



worin R^{11} , A, a, Z^{11} , Y^{12} und Y^{13} wie oben für Formel IC definiert sind und L^1 , L^2 und L^3 H bedeuten,

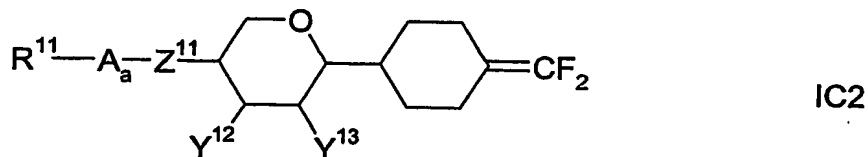
mit Wasserstoff in Gegenwart eines Übergangsmetall-Katalysators in die Verbindung IC1



überführt wird;

und gegebenenfalls in einem Reaktionsschritt (C2)

(C2) die Verbindung IC1 durch Umsetzung mit CF_2Br_2 in Gegenwart von $P(N(R^{21})_2)_3$, $P(N(R^{21})_2)_2(OR^{22})$ oder $P(N(R^{21})_2)(OR^{22})_2$, wobei R^{21} und R^{22} unabhängig voneinander ein Alkylrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen sind, in die Verbindung IC2



überführt wird;

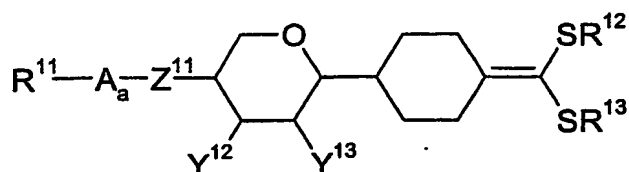
oder gegebenenfalls in einem Reaktionsschritt (C2')

(C2') die Verbindung der Formel IC1 durch Umsetzung mit $CHG(SR^{12})(SR^{13})$, worin G $P(OCH_2R^{23})_3$, wobei R^{23} ein perfluorierter Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen ist, oder $Si(CH_3)_3$ oder $Si(CH_2CH_3)_3$ bedeutet und R^{12} und R^{13} wie oben für Formel IC definiert sind, in Gegenwart einer starken Base in die Verbindung IC3

20

25

30

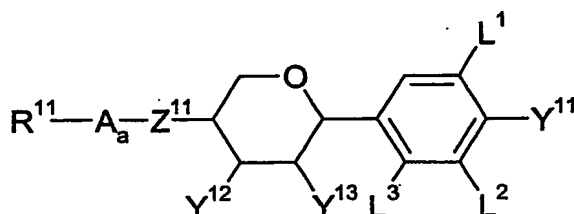


IC3

5

überführt wird.

16. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel ID



ID

10

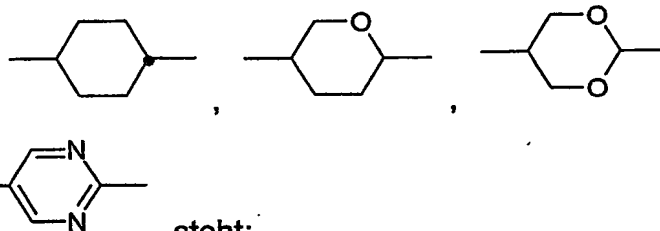
worin

15

 R^{11} H, F, Cl, Br, I, CN, Aryl, Heterocyclyl oder Alkyl bedeutet;

A

für



oder

20

steht;

a

0, 1 oder 2 ist, wobei A gleiche oder verschiedene Bedeutungen annehmen kann, wenn a 2 ist;

 Z^{11} eine Einfachbindung, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CF}_2-\text{O}-$ oder $-\text{O}-\text{CF}_2-$ darstellt;

25

 Y^{11} $-\text{CO}_2\text{H}$ oder $-\text{C}(=\text{S}^+\text{R}^{12})(-\text{SR}^{13})\text{X}^-$ bedeutet; Y^{12} und Y^{13}

unabhängig voneinander H oder Alkyl bedeuten;

 L^1 , L^2 und L^3

unabhängig voneinander H oder F bedeuten;

 R^{12} und R^{13}

unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen

30

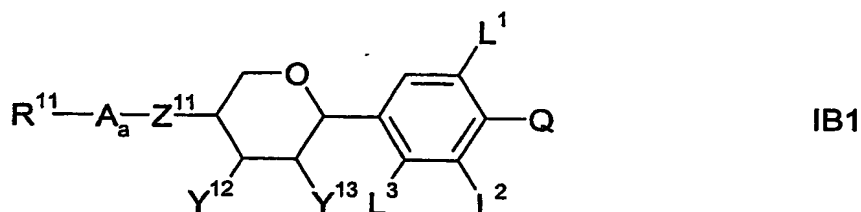
bedeuten oder zusammen eine Einheit $-(\text{CH}_2)_p-$ mit $p = 2, 3, 4, 5$ oder 6 bilden, wobei eine, zwei oder drei dieser CH_2-

Gruppen mit wenigstens einem unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen substituiert sein können; und

X^- ein schwach koordinierendes Anion ist;

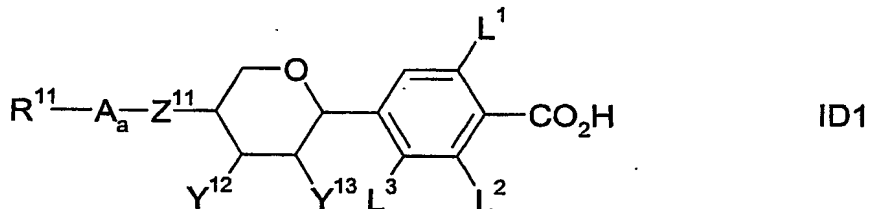
dadurch gekennzeichnet, daß in einem Reaktionsschritt (D1)

(D1) eine Verbindung der Formel IB1



worin R^{11} , A, a, Z^{11} , Y^{12} , Y^{13} , L^1 , L^2 und L^3 wie für Formel ID definiert sind und Q H oder Br bedeutet,

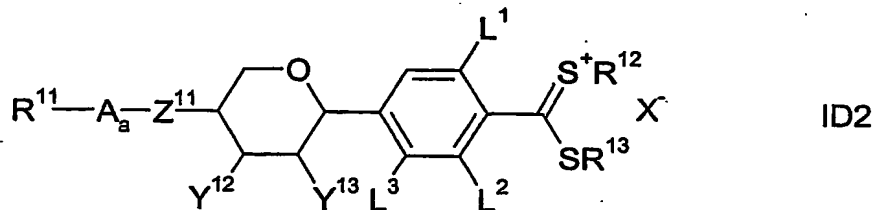
mit einer metallorganischen Base und CO_2 zu der Verbindung ID1



worin R^{11} , A, a, Z^{11} , Y^{12} , Y^{13} , L^1 , L^2 und L^3 wie für Formel ID definiert sind, umgesetzt wird;

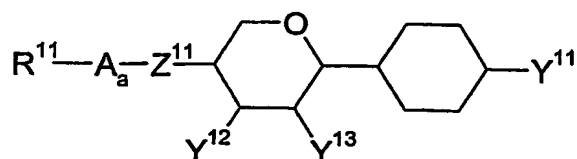
und gegebenenfalls in einem Reaktionsschritt (D2)

(D2) die Verbindung ID1 in Gegenwart einer Säure HX mit HSR^{12} und HSR^{13} oder mit $HSR^{12}R^{13}SH$ in die Verbindung ID2



überführt wird.

17. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel IE



IE

5

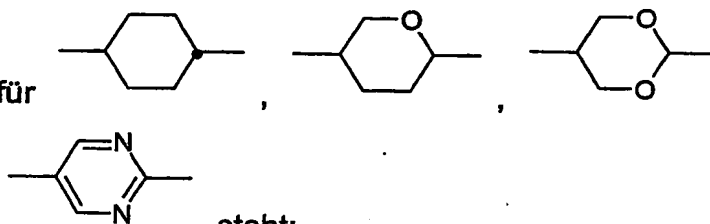
worin

R^{11} H, F, Cl, Br, I, CN, Aryl, Heterocyclyl oder Alkyl bedeutet;

10

A

für



oder

steht;

a 0, 1 oder 2 ist, wobei A gleiche oder verschiedene Bedeutungen annehmen kann, wenn a 2 ist;

15

Z^{11} eine Einfachbindung, $-CH_2-CH_2-$, $-CF_2-CF_2-$, $-CF_2-CH_2-$, $-CH_2-CF_2-$, $-CH_2-O-$, $-O-CH_2-$, $-CF_2-O-$ oder $-O-CF_2-$ darstellt;

Y^{11} $-CO_2H$ oder $-C(=S^+R^{12})(-SR^{13})X^-$ bedeutet;

Y^{12} und Y^{13} unabhängig voneinander H oder Alkyl bedeuten;

20

R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeuten oder zusammen eine Einheit $-(CH_2)_p-$ mit $p = 2, 3, 4, 5$ oder 6 bilden, wobei eine, zwei oder drei dieser CH_2 -Gruppen mit wenigstens einem unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen substituiert sein können; und

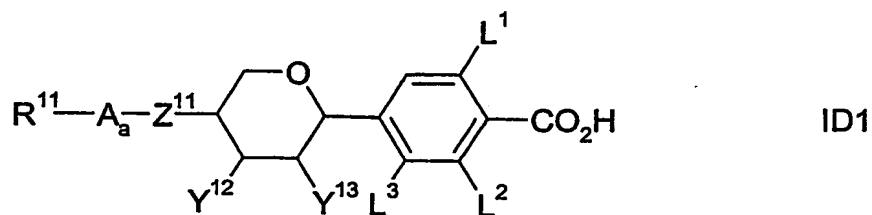
25

X^- ein schwach koordinierendes Anion ist;

dadurch gekennzeichnet, daß in einem Reaktionsschritt (E1)

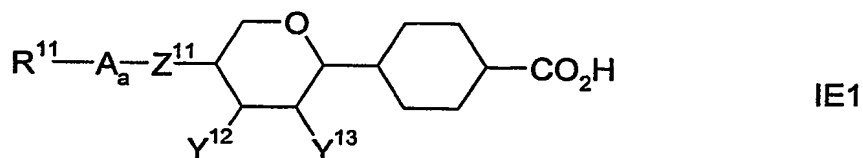
30

(E1) die Verbindung der Formel ID1



worin R^{11} , A, a, Z^{11} , Y^{12} und Y^{13} wie oben für Formel IE definiert sind und L^1 , L^2 und L^3 H bedeuten,

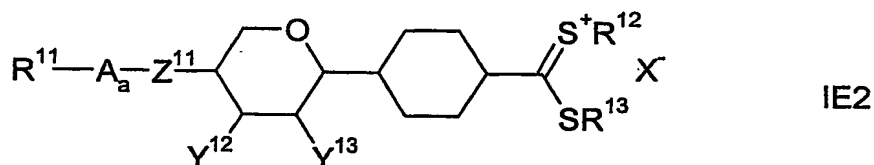
mit Wasserstoff in Gegenwart eines Übergangsmetall-Katalysators in die Verbindung IE1



überführt wird;

und gegebenenfalls in einem Reaktionsschritt (E2)

(E2) die Verbindung der Formel IE1 in Gegenwart einer Säure HX mit HSR^{12} und HSR^{13} oder mit $HSR^{12}R^{13}SH$ in die Verbindung IE2



überführt wird.

20

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/12812

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D309/30 C07D409/04 C07D309/20 C07D309/06 C07D409/08
C07D309/08 C07D309/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 700 983 A (MERCK PATENT GMBH) 13 March 1996 (1996-03-13) page 30; claim 1 ----	1-17
A	EP 0 684 246 A (KASHIMA OIL) 29 November 1995 (1995-11-29) the whole document ----	1-17
A	EP 0 594 861 A (KASHIMA OIL) 4 May 1994 (1994-05-04) the whole document ----	1-17
A	DE 41 32 006 A (MERCK PATENT GMBH) 1 April 1993 (1993-04-01) the whole document ----- -/-	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 April 2004

Date of mailing of the international search report

16/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kyriakakou, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/12812

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 958 290 A (FINKENZELLER ULRICH ET AL) 28 September 1999 (1999-09-28) column 118 -column 119; claim 1 ----	1-17
A	US 4 818 431 A (FUSS PETER ET AL) 4 April 1989 (1989-04-04) the whole document ----	1-17
A	KIRSCH P ET AL: "DIFLUOROOXYMETHYLENE-BRIDGED LIQUID CRYSTALS: A NOVEL SYNTHESIS BASED ON THE OXIDATIVE ALKOXYDIFLUORODESULFURATION OF DITHIANYLIUM SALTS" ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, VERLAG CHEMIE. WEINHEIM, DE, vol. 40, no. 8, 2001, pages 1480-1484, XP001030024 ISSN: 0570-0833 the whole document -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/12812

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0700983	A	13-03-1996	EP 0511487 A1 EP 0700983 A2 DE 69211052 D1 DE 69211052 T2 DE 69231937 D1 DE 69231937 T2	04-11-1992 13-03-1996 04-07-1996 21-11-1996 16-08-2001 04-04-2002
EP 0684246	A	29-11-1995	DE 69523211 D1 DE 69523211 T2 EP 0684246 A1 JP 7330753 A US 5595684 A	22-11-2001 27-06-2002 29-11-1995 19-12-1995 21-01-1997
EP 0594861	A	04-05-1994	JP 2786776 B2 JP 5310725 A JP 2786782 B2 JP 5230051 A DE 69224836 D1 DE 69224836 T2 EP 0594861 A1 WO 9313088 A1 KR 135260 B1 US 5368771 A US 5443755 A	13-08-1998 22-11-1993 13-08-1998 07-09-1993 23-04-1998 15-10-1998 04-05-1994 08-07-1993 23-04-1998 29-11-1994 22-08-1995
DE 4132006	A	01-04-1993	DE 4132006 A1	01-04-1993
US 5958290	A	28-09-1999	DE 3936307 A1 DE 4000471 A1 DE 4000723 A1 DE 4001023 A1 DE 4001539 A1 DE 4001540 A1 DE 4001541 A1 DE 4001683 A1 DE 4001843 A1 DE 4002146 A1 DE 4005236 A1 CA 2042603 A1 DE 59008314 D1 WO 9105029 A1 EP 0452460 A1 JP 2962825 B2 JP 4502781 T KR 204745 B1 PL 287595 A1 SG 9590432 A2 US 5344587 A DE 4034590 A1 DE 4038767 A1 DE 4100237 A1 CN 1051926 A GB 2236759 A ,B JP 3133737 B2 JP 11323341 A JP 2001146589 A	02-05-1991 11-07-1991 18-07-1991 18-07-1991 25-07-1991 25-07-1991 25-07-1991 25-07-1991 25-07-1991 01-08-1991 22-08-1991 03-04-1991 02-03-1995 18-04-1991 23-10-1991 12-10-1999 21-05-1992 15-06-1999 29-07-1991 18-08-1995 06-09-1994 02-05-1991 13-06-1991 11-07-1991 05-06-1991 17-04-1991 13-02-2001 26-11-1999 29-05-2001
US 4818431	A	04-04-1989	DE 3306960 A1	30-08-1984

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/12812

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4818431	A	DE 3466218 D1	22-10-1987
		EP 0117476 A1	05-09-1984
		JP 59164788 A	17-09-1984

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12812

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07D309/30 C07D409/04 C07D309/20 C07D309/06 C07D409/08
C07D309/08 C07D309/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 700 983 A (MERCK PATENT GMBH) 13. März 1996 (1996-03-13) Seite 30; Anspruch 1 ---	1-17
A	EP 0 684 246 A (KASHIMA OIL) 29. November 1995 (1995-11-29) das ganze Dokument ---	1-17
A	EP 0 594 861 A (KASHIMA OIL) 4. Mai 1994 (1994-05-04) das ganze Dokument ---	1-17
A	DE 41 32 006 A (MERCK PATENT GMBH) 1. April 1993 (1993-04-01) das ganze Dokument --- -/--	1-17



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. April 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/04/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kyriakakou, G

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 958 290 A (FINKENZELLER ULRICH ET AL) 28. September 1999 (1999-09-28) Spalte 118 -Spalte 119; Anspruch 1 ----	1-17
A	US 4 818 431 A (FUSS PETER ET AL) 4. April 1989 (1989-04-04) das ganze Dokument ----	1-17
A	KIRSCH P ET AL: "DIFLUOROOXYMETHYLENE-BRIDGED LIQUID CRYSTALS: A NOVEL SYNTHESIS BASED ON THE OXIDATIVE ALKOXYDIFLUORODESULFURATION OF DITHIANYLIUM SALTS" ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, VERLAG CHEMIE. WEINHEIM, DE, Bd. 40, Nr. 8, 2001, Seiten 1480-1484, XP001030024 ISSN: 0570-0833 das ganze Dokument -----	1-17

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12812

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0700983	A	13-03-1996	EP 0511487 A1 04-11-1992
			EP 0700983 A2 13-03-1996
			DE 69211052 D1 04-07-1996
			DE 69211052 T2 21-11-1996
			DE 69231937 D1 16-08-2001
			DE 69231937 T2 04-04-2002
EP 0684246	A	29-11-1995	DE 69523211 D1 22-11-2001
			DE 69523211 T2 27-06-2002
			EP 0684246 A1 29-11-1995
			JP 7330753 A 19-12-1995
			US 5595684 A 21-01-1997
EP 0594861	A	04-05-1994	JP 2786776 B2 13-08-1998
			JP 5310725 A 22-11-1993
			JP 2786782 B2 13-08-1998
			JP 5230051 A 07-09-1993
			DE 69224836 D1 23-04-1998
			DE 69224836 T2 15-10-1998
			EP 0594861 A1 04-05-1994
			WO 9313088 A1 08-07-1993
			KR 135260 B1 23-04-1998
			US 5368771 A 29-11-1994
			US 5443755 A 22-08-1995
DE 4132006	A	01-04-1993	DE 4132006 A1 01-04-1993
US 5958290	A	28-09-1999	DE 3936307 A1 02-05-1991
			DE 4000471 A1 11-07-1991
			DE 4000723 A1 18-07-1991
			DE 4001023 A1 18-07-1991
			DE 4001539 A1 25-07-1991
			DE 4001540 A1 25-07-1991
			DE 4001541 A1 25-07-1991
			DE 4001683 A1 25-07-1991
			DE 4001843 A1 25-07-1991
			DE 4002146 A1 01-08-1991
			DE 4005236 A1 22-08-1991
			CA 2042603 A1 03-04-1991
			DE 59008314 D1 02-03-1995
			WO 9105029 A1 18-04-1991
			EP 0452460 A1 23-10-1991
			JP 2962825 B2 12-10-1999
			JP 4502781 T 21-05-1992
			KR 204745 B1 15-06-1999
			PL 287595 A1 29-07-1991
			SG 9590432 A2 18-08-1995
			US 5344587 A 06-09-1994
			DE 4034590 A1 02-05-1991
			DE 4038767 A1 13-06-1991
			DE 4100237 A1 11-07-1991
			CN 1051926 A 05-06-1991
			GB 2236759 A ,B 17-04-1991
			JP 3133737 B2 13-02-2001
			JP 11323341 A 26-11-1999
			JP 2001146589 A 29-05-2001
US 4818431	A	04-04-1989	DE 3306960 A1 30-08-1984

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12812

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4818431	A	DE 3466218 D1	22-10-1987
		EP 0117476 A1	05-09-1984
		JP 59164788 A	17-09-1984
<hr/>			